BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES INDIUMS

*

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

von

Herbert Luckmann

aus Gent.

*

Marburg 1925

W. J. BECKER
Graphische Kunstanstalt · Buch- und Steindruckerei
MARBURG-LAHN

*

BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DES INDIUMS

*

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

von

Herbert Luckmann

aus Gent.

*

Marburg 1925

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. Thiel.
Von der Fakultät angenommen am 14. Dezember 1925

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 7

Über Indiumvorkommen. Das Versuchsmaterial 7

Analytische Untersuchungen: Die elektrolytische Bestimmung 9
Die quantitative Bestimmung als Oxyd . . . 10
Über Indiumhydroxyd und seine Löslichkeit in wässerigem Ammoniak 13
Die quantitative Bestimmung als Sulfid . . . 15

Die Indiumoxyde: Über das Indium-III-oxyd In_2O_3 19
Das weiße Oxyd In_2O_3 21
Der Zerfall des In_2O_3 im Hochvakuum 22
Die Reduktion des In_2O_3 mit Wasserstoff 25
Das Indium-I-oxyd In_2O 27
Das Indium-II-oxyd InO 29

Die Indiumsulfide: Über das Indium-III-sulfid In_2S_3 33
Das Indium-I-sulfid In_2S 34
Das Indium-II-sulfid InS 36
Die Umsetzung des Dichlorids mit Schwefelwasserstoff . . 37
Das Schmelzpunktsdiagramm der Indiumsulfide 39

Über die Farben der Indiumverbindungen 45

Die röntgenographische Untersuchung der Indiumoxyde und -sulfide 46

Über Gleichgewichte in wässerigen Indiumsalzlösungen 49

Über Gleichgewichte in schwefelammoniumhaltigen Indiumsalzlösungen . . . 53

Zusammenfassung 54

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556025_0102

Einleitung.

Die meisten bisher bekannten Indiumverbindungen leiten sich vom dreiwertigen Indium ab. Nur bei den Halogenen sind Verbindungen des ein- und zweiwertigen Indiums bekannt. Außerdem finden sich in der Literatur einige spärliche, zum Teil unrichtige Angaben über niedere Oxyde und Sulfide. Es war daher von Bedeutung, durch Untersuchungen über die niederen Indiumoxyde und -sulfide das Verhalten des Indiums in den so wenig bekannten niederen Wertigkeitsstufen aufzuklären und gleichzeitig die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieser Verbindungen zu ermitteln.

Um festzustellen, ob das Indium auch in wässeriger Lösung in der niederwertigen Form vorkommt, wurden Untersuchungen über Gleichgewichte in wässerigen Indiumsalzlösungen vorgenommen.

Die während der Arbeit sich herausstellende Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Indiums veranlaßte zur Nachprüfung dieser Methoden und zur Ausarbeitung eines Verfahrens, das Indium als Sulfid zu bestimmen.

Über Indiumvorkommen. Das Versuchsmaterial.

Einige Hüttenprodukte, in denen Indium zu vermuten war, wurden untersucht. Ein zur Indiumgewinnung im Laboratorium geeignetes Material fand sich dabei nicht; doch sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen insofern von einigem Interesse, als sie die Schwankungen zeigen, denen der Indiumgehalt dieser Hüttenprodukte ausgesetzt ist. Auch wurde ein neuer Fundort für Indium festgestellt: Oberschlesien.

Der Flugstaub der Herzog-Juliushütte bei Goslar enthält nach Böttgers Angaben schätzungsweise 0,1% Indium*. Von diesem Flugstaub hat die Firma de Haen in Seelze in den Jahren 1891/92 größere Mengen bezogen und daraus vermutlich ihren Indiumvorrat hergestellt**. Das Material enthielt jetzt nur noch 0,01% Indium. Auch bei der Verarbeitung einer größeren Menge wurden nur etwa 0,1 g aus 1 kg gewonnen.

---

* J. pr. Ch. (1866) **98**, 26

** Nach einer brieflichen Mitteilung des Hüttenamtes.

Der bei der Verschmelzung von Rammelsberger gemischten Blei-Kupfer-Zinkerzen, sogenannten Meliererzen, fallende Flugstaub aus Oker war bisher noch nicht untersucht worden. Er enthielt 0,02% Indium. Dagegen konnte in dem Zementkupfer aus Oker, in dem Thiel den verhältnismäßig großen Indiumgehalt von 0,13% festgestellt hatte*, das Indium nur noch mit einiger Mühe festgestellt werden: es war, bei Verarbeitung von 50 g Zementkupfer, gerade noch durch Flammenfärbung nachweisbar.

Im Bleirauch der Hütte Clausthal ‹Silberhütte› hat Thiel 0,2% Indium gefunden**. Diese reiche Indiumquelle ist aber schon kurz nach der Entdeckung versiegt. Auch die jetzt untersuchte Probe, die dem Abzugsrohr über dem Stechherd der Schmelzöfen entnommen war, enthielt keine Spur von Indium.

Herr Dr. Weinberg vom Oberschlesischen Farbwerk in Idaweiche schickte einen Flugstaub, in dem er Indium vermutete. Dieser enthielt Thallium und wenig Indium, weniger als 0,01%. Ein anderes, ebenfalls aus Idaweiche stammendes Material, das hauptsächlich aus Cadmium bestand, enthielt viel Thallium und ziemlich viel Indium. Es war ein bei der Reinigung des Zinks zur Lithoponeherstellung erhaltenes Nebenprodukt, in dem das Indium stark angereichert war. Bei Trennung des Indiums vom Cadmium mit Ammoniak wurden 0,04%, bei Trennung mit Bariumcarbonat ebenfalls 0,04% Indium darin gefunden.

Die Trennung des Indiums von großen Mengen Cadmium hat für die Indiumgewinnung praktische Bedeutung, weil beide Elemente fast stets zusammen vorkommen. Die Trennung mit Ammoniak ist umständlich und kostspielig, während die Fällung mit Bariumcarbonat schnell zum Ziel führt. Sie wird am besten unter Zufügung von etwas Aluminium ausgeführt, um die quantitative Ausfällung des Indiums durch Mitgerissenwerden zu begünstigen. Die saure Lösung, die das Indium enthält, wird mit Soda fast neutralisiert und dann in der Hitze so lange mit Bariumcarbonat versetzt, bis sie durch Methylorange gelb gefärbt wird. Der sich absetzende Niederschlag enthält das Indium, ferner Eisen, Aluminium und wenig Cadmium. Die weitere Reinigung vom Cadmium erfolgt dann mit Ammoniak.

Im Handel ist das Indium in Deutschland heute wohl kaum noch zu haben. Die vorliegende Arbeit wurde mit einem Material ausgeführt, das in früheren Jahren von de Haen, Seelze, bezogen worden war.

* Z. anorg. Ch. (1904) **40**, 284. ** Z. anorg. Ch. (1904) **40**, 285.

Die elektrolytische Bestimmung des Indiums.

Die quantitative elektrolytische Abscheidung des Indiums dauert ziemlich lange. Thiel brauchte bei schwefelsaurer Lösung je nach den Versuchsbedingungen ein bis drei Tage*. Da die Platinkathode angegriffen wurde, schützte er sie durch Versilbern.

Die Dauer der Elektrolyse kann durch Anwendung rotierender Elektroden sehr abgekürzt werden. Kollock und Smith bestimmten das Indium mit einer rotierenden Anode in schwefelsaurer Lösung unter Zugabe von Gelatine oder Seignettesalz**. Die von ihnen angegebenen Werte sind fast alle um 0,5 bis 1 mg zu klein.

Auch die folgenden Versuche, das Indium durch Schnellelektrolyse zu bestimmen, weisen den gleichen Fehler auf. Sie wurden unter ähnlichen Bedingungen angestellt, wie sie von Kollock und Smith angegeben sind. Als Ausgangsmaterial diente metallisches, im Wasserstoffstrom zusammengeschmolzenes Indium. Die versilberte Drahtnetzkathode von 2 mal 25 cm^2 Fläche machte 1000 Umdrehungen in der Minute. Stromstärke: 2 Amp. Volum der Flüssigkeit: 50 cm^3. Abscheidungsdauer: weniger als 1 Stunde. Die Temperatur stieg während der Elektrolyse auf ungefähr 50°. Die Indiumniederschläge waren glänzend weiß und fest haftend. Bei Versuch ⟨1⟩ Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung, bei den anderen Versuchen: Zugabe von Seignettesalz, bis die mit etwas Methylorange versetzte Lösung gelb wurde. ⟨Tab. 1⟩

Tabelle 1.

	Angewandt Metall, g	Gefunden Metall, g	Gef./Angew.
⟨1⟩	0,1199	0,1182	0,986
	0,1199	0,1182	0,986
	0,1199	0,1184	0,988
	0,1199	0,1189	0,992
	0,0937	0,0926	0,988

Der für die zu kleinen gefundenen Werte vorhandene Grund wurde nicht festgestellt. Vielleicht ist das angewandte Metall nicht ganz rein gewesen. Weitere Versuche wurden nicht angestellt, weil die elektrolytische Bestimmung des Indiums wenig zweckmäßig

* Z. anorg. Ch. (1904) **40**, 334.
** Am. Soc. (1909) **32**, 1248.

schien. Die Elektrolyse ist nur möglich unter Anwendung großer Stromstärken und dementsprechender heftiger Knallgasentwicklung, sodaß besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig sind, um einen Verlust von Flüssigkeit durch Verspritzen zu verhindern. Dazu kommt die Notwendigeit, mit Sulfatlösungen zu arbeiten, die nicht viel freie Säure enthalten dürfen.

Eine solche Sulfatlösung herzustellen, ist durch Abrauchen mit Schwefelsäure nicht möglich, weil das Indiumsulfat nach dem Vertreiben der überschüssigen Schwefelsäure plötzlich auseinander zu spritzen beginnt. Man muß sich deshalb damit begnügen, die Überführung in das Sulfat durch Eindampfen auf dem Wasserbad mit einer berechneten Menge Schwefelsäure vorzunehmen. Die anderen analytischen Methoden haben gegenüber der Elektrolyse den Vorteil, daß sie die Verwendung der viel leichter zu erhaltenden Nitratlösungen gestatten.

Die quantitative Bestimmung als Oxyd.

Diese Methode ist zur Untersuchung der meisten uns heute bekannten Indiumverbindungen benutzt worden. Das Indium wird als $In(OH)_3$ mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag vom Filter getrennt, das für sich verascht wird. Verluste an Indium scheinen durch das Veraschen des Filters nicht zu entstehen, wie aus den Versuchen von Renz hervorgeht*. Flüchtiges Oxydul, das bei der Veraschung entstehen könnte, beginnt erst bei etwa 500° zu sublimieren (siehe den Abschnitt über die Indiumoxyde) und auch nur dann, wenn man unter Bedingungen arbeitet, wie sie hier nicht vorhanden sind. Schon das Erhitzen an der Luft genügt, um etwa entstandenes Oxydul sofort wieder in das Oxyd In_2O_3 überzuführen. Auch das Glühen des Oxyds auf dem Bunsenbrenner verursacht keinen Verlust an Indium, wenn das Erhitzen mit einem gut entleuchteten Brenner vorgenommen wird; das Gewicht bleibt auch bei längerem Glühen konstant. Beim Erhitzen mit großen, schlecht entleuchteten Flammen kann allerdings leicht eine partielle Reduktion des Oxyds erfolgen.

Handelt es sich um genaue Analysen, so ist es jedenfalls vorzuziehen, nach Thiel und Koelsch mit dem Goochtiegel und dem elektrischen Ofen zu arbeiten, um jede Möglichkeit einer Re-

* B. (1901) **34**, 2763.

duktion auszuschließen*. Die Verwendung des Goochtiegels ist auch deshalb von Vorteil, weil das getrocknete hornartige Hydroxyd sehr spröde ist und infolgedessen bei der Trennung vom Filter leicht kleine Stücke davonspringen und verloren gehen können.

Während Renz bei seiner Nachprüfung der Oxydmethode vom Oxyd ausging** — ein natürlich ungenügendes Verfahren — gingen Thiel und Koelsch vom metallischen Indium aus*. Beim Glühen im elektrischen Ofen erwies sich das Gewicht des Oxyds als abhängig von der Temparatur. Bei 850—900° wurden aber ausgezeichnet konstante und fast theoretische Werte erhalten. Das ist auch ungefähr die Temparatur, die der Boden eines Tiegels beim Glühen auf dem Bunsenbrenner erreicht.

Diese Versuche wurden wiederholt, nachdem die weiter unten erwähnten Versuche über die Überführung von Oxyd in Sulfid Zweifel an ihrer Richtigkeit hatten aufkommen lassen. Das an sich schon reine Indium wurde zu diesem Zweck noch einmal sorgfältig gereinigt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung (Säuregehalt: 1n) und Ausfällung des Indiums nach dem Neutralisieren der Hauptmenge der Säure mit Ammoniak, wobei die Lösung aber immer noch so sauer blieb, daß nur ein Teil des Indiums durch den Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Bei der präparativ-elektrolytischen Abscheidung des Metalls wurde die Platinanode, die sich bei der notwendigen hohen Stromdichte manchmal etwas auflöst, vor und nach der Elektrolyse gewogen; der Gewichtsverlust war aber so gering, daß er vernachlässigt werden konnte. Das Zusammenschmelzen des Metalls geschah im Hochvakuum, in einem Jenaer Reagenzglas, um bei der Elektrolyse eingeschlossene Flüssigkeit zu entfernen. Die Dichte des so erhaltenen metallischen Indiums betrug bei 15° 7,30 + 0,02 in guter Übereinstimmung mit den letzten in der Literatur angegebenen Werten 7,28 und 7,310 bzw. 7,318***.

Das Metall wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und die Fällung mit Ammoniak in der Hitze vorgenommen. Das Volum der Flüssigkeit betrug 100 cm³ auf 0,1 g Indium. — Gegenwart von viel Ammonsalzen oder Fällung in konzentrierter Lösung müssen vermieden werden. — Das Hydroxyd setzte sich beim Stehen auf

* Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 289.
** B. (1901) **34**, 2763.
*** Ph. Ch. (1910) **72**, 140; Am. Soc. (1920) **42**, 49.

dem Wasserbad bald ab und war gut filtrierbar. Zum Auswaschen wurde Wasser verwendet, das etwas Ammonnitrat und Ammoniak enthielt. Das Filtrat wurde noch einmal durch ein quantitatives Filter filtriert und das Filter verascht, weil es sich gezeigt hatte, daß bei so hohen Temperaturen ausgesetzten Goochtiegeln leicht Verluste durch mit ausgewaschene Asbestfasern entstehen. Die Glühtemperatur betrug 850—860°. ⟨Tab. 2⟩

Tabelle 2.

Glühdauer Minuten	Oxyd gef. g	Metall angew. g	Oxyd ber. g	Gef./Ber.
45	0,0882	0,0726	0,0878	1,006
45	0,0883			
45	0,1252	0,1030	0,1245	1,006
45	0,1252			
45	0,1531	0,1258	0,1521	1,006
45	0,1531			

Die Ergebnisse dieser Versuche stimmen gut miteinander überein, sind aber um 0,6% zu hoch. Es wurden außerdem noch einige Bestimmungen ausgeführt, bei denen nicht auf den Verlust von Asbestfasern geachtet wurde. Auch hier waren die Ergebnisse stets etwas zu hoch.

Der Unterschied gegenüber den von Thiel und Koelsch unter den gleichen Bedingungen erhaltenen theoretischen Werten beruht wahrscheinlich auf der Verschiedenheit des angewandten Metalls. Thiel und Koelsch haben das Indium nicht zusammengeschmolzen und daher wahrscheinlich ein wasserhaltiges Material benutzt. Daß elektrolytisch abgeschiedenes Indium auch nach sorgfältigem Trocknen auf dem Wasserbad noch Wasser enthält, wurde im Laufe dieser Arbeit wiederholt beobachtet: beim Zusammenschmelzen in einem indifferenten Gas und in einer vollkommen trockenen Apparatur war stets Wasserbildung zu bemerken. In Übereinstimmung damit steht die geringe Dichte des Elektrolytindiums, die nach Thiel 7,12 beträgt*.

* Z. anorg. Ch. (1904) **40**, 321.

Über Indiumhydroxyd und seine Löslichkeit in wässerigem Ammoniak.

Für die quantitative Bestimmung als Oxyd ist die Kenntnis des Verhaltens von Indiumsalzlösungen gegen überschüssiges Ammoniak von Bedeutung. Das Hydroxyd fällt in der Kälte mit Ammoniak zuerst als sehr voluminöser Niederschlag aus, der fast das ganze Volum der Lösung ausfüllt. In der Hitze ballt er sich schnell zusammen, setzt sich in dünner Schicht auf dem Boden des Gefäßes ab und sieht bei oberflächlicher Betrachtung wie ein kristalliner Niederschlag aus, ohne sich aber im Mikroskop als solcher zu erweisen. Fällt man große Hydroxydmengen, so dauert die Umwandlung viel länger und ist oft auch durch stundenlanges Erhitzen auf dem Wasserbad nur unvollständig erreichbar. Das Volum der Flüssigkeit und die Konzentration von Elektrolyten sind dabei anscheinend ohne Bedeutung. Die voluminöse Form ist schlecht filtrierbar, verstopft die Filter sofort und gibt leicht trübe Filtrate, während die gealterte Form sich gut filtrieren läßt.

Diese Eigenschaft des Hydroxyds, bei der Fällung großer Indiummengen in der schlecht filtrierbaren Form zu entstehen und sich nur unvollkommen in die leicht filtrierbare umzuwandeln, ist bei der Aufarbeitung von Indiumrückständen zu berücksichtigen: man muß dabei die Hydroxydfällung nach Möglichkeit vermeiden und statt dessen das Indium mit Bisulfit ausfällen.

Thiel und Koelsch beobachteten eine erhebliche Löslichkeit des Hydroxyds in konzentriertem Ammoniak*. Es verwundert, daß diese Erscheinung nicht schon viel früher entdeckt worden ist; das erklärt sich aber aus den eigenartigen Bedingungen, von denen die Löslichkeit abhängig ist.

Eine verdünnte Indiumnitratlösung wurde in etwa 20 prozentiges Ammoniak unter Umrühren eingetropft, bis eben Fällung eintrat. Der Niederschlag war voluminös. Ein Teil der Lösung wurde davon abfiltriert, der andere Teil wurde unfiltriert stehengelassen.

Schon nach wenigen Stunden hatte sich in der unfiltrierten Lösung das Hydroxyd in die dichtere Modifikation umgewandelt: es lag jetzt als feine Schicht auf dem Boden des Gefäßes. Das darüber stehende Ammoniak enthielt keine Spur von Indium. Auch

* Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 301.

bei Wiederholung des Versuches konnte kein Indium in der Lösung nachgewiesen werden.

Ganz anders verhielt sich die vom frischgefällten Hydroxyd sofort abfiltrierte Lösung: sie war stark indiumhaltig und vollkommen haltbar. Weder durch wochenlanges Stehenlassen, noch durch heftiges Schütteln in der Schüttelmaschine war das Hydroxyd zum Ausfallen zu bringen. Auch Impfen mit dem gealterten Hydroxyd war ohne Einfluß. Genau dieselbe Lösung konnte durch Auswaschen frisch gefällten Hydroxyds mit Ammoniak erhalten werden — unter Verwerfung der ersten Anteile. Das frisch gefällte Hydroxyd ist also, im Gegensatz zum gealterten, merklich löslich in Ammoniak.

Es lag nahe, das verschiedenartige Verhalten der beiden Hydroxyde auf die Bildung einer kolloiden Lösung zurückzuführen. Der Versuch, diese Frage durch Dialyse gegen konzentriertes Ammoniak zu entscheiden, wollte erst nicht gelingen, weil das ganze in der Lösung befindliche Indium durch das Pergamentpapier adsorbiert wurde. Diese Schwierigkeit wurde überwunden durch die Verwendung eines möglichst kleinen Dialysierhütchens bei einer großen Menge — etwa einem Liter — der ammoniakalischen indiumhaltigen Lösung. Das am Rand paraffinierte Dialysierhütchen wurde mit Ammoniaklösung gefüllt und in einem verschlossenen Gefäß schwimmend auf der indiumhaltigen Lösung angeordnet. Nach drei Tagen wurde das Ammoniak im Dialysierhütchen geprüft: es war indiumhaltig.

Auch die Filtration durch ein Ultrafilter ergab, daß man es nicht mit einer kolloiden Lösung zu tun hatte. Das Filter war vor und nach dem Filtrieren dicht gegen Collargol, war also durch das konzentrierte Ammoniak nicht beschädigt worden. Die ersten Anteile des Filtrats wurden verworfen. Die quantitative Prüfung des Indiumgehaltes wurde mit 100 cm^3 ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Ammoniak durch Kochen vertrieben — wobei eine Trübung durch ausfallendes Hydroxyd entsteht — und das Indium bestimmt. Die Lösung war 5,2 n. in Bezug auf Ammoniak. In gleicher Weise wurden 100 cm^3 der nicht ultrafiltrierten Lösung behandelt. Deren Ammoniakgehalt war 7,4 n. Der Unterschied in der Ammoniakkonzentration erklärt sich durch die unvermeidlichen Ammoniakverluste während der sehr lange dauernde Filtration durch das Ultrafilter. 100 cm^3 der unfiltrierten Lösung enthielten 0,0042 g In, 100 cm^3 der ultrafiltrierten Lösung 0,0043 g.

Ähnliche Alterungserscheinungen wie beim Indiumhydroxyd sind in letzter Zeit beim Galliumhydroxyd beobachtet worden*.

Die quantitative Bestimmung als Sulfid.

Das Sulfid In_2S_3 ist — wenn unter Luftabschluß erhitzt — wohl diejenige Indiumverbindung, die in dem größten Temperaturbereich Gewichtskonstanz zeigt. Deshalb ist es als Bestimmungsform besser geeignet als das Oxyd, dessen Gewicht von der Glühtemperatur stärker abhängig ist.

Das Verhalten des In_2S_3 beim Erhitzen ist aus Tabelle 3 ersichtlich: mit Schwefelwasserstoff gefälltes Sulfid wurde in einem Schiffchen in Kohlendioxyd erhitzt, das durch glühende Kupferspiralen von Sauerstoff befreit war.

Tabelle 3.

Behandlung	Gewicht, g
$^1/_2$ Stunde bei 300°	0,1637
„ „ „ 300°	0,1613
„ „ „ 300°	0,1608
„ „ „ 350°	0,1606
„ „ „ 400°	0,1601
„ „ „ 500°	0,1595
„ „ „ 500° mit Schwefel	0,1595
„ „ „ 550° mit Schwefel	0,1595
„ „ „ 600° ohne Schwefel	0,1595
„ „ „ 650° mit Schwefel	0,1596
„ „ „ 650° an der Luft	0,1554
„ „ „ 600° mit Schwefel in CO_2	0,1595
„ „ „ 700° mit Schwefel in CO_2	0,1594

Wird die Temperatur auf 850° erhöht, unter Anwendung von Stickstoff, so beginnt das Sulfid in flüchtiges Sulfür zu zerfallen.

Die Schwierigkeit, das Sulfid mit Schwefelwasserstoff in gut filtrierbarer Form und quantitativ zu fällen, veranlaßte zu einigen Versuchen, das leicht filtrierbare Hydroxyd mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff in das Sulfid überzuführen. Es wurde zunächst vom Oxyd ausgegangen, das bei 850° geglüht worden war und in einem Schiffchen mit Schwefeldampf im Kohlendioxydstrom oder mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. ⟨Tab. 4⟩

* Z. anorg. Ch. (1925) **143**, 196; Z. El. Ch. (1924) **30**, 394.

Tabelle 4.

⟨I⟩	In_2O_3 angewandt	0,5422 g
	daraus In_2S_3 berechnet	0,6363
	Gefunden:	
	$^1/_2$ Stunde bei 650° im Schwefeldampf	0,6081
	„ „ „ 650° „ „	0,6310
	„ „ „ 650° „ „	0,6313
	$^3/_4$ „ „ 350° mit Schwefelwasserstoff	0,6324
	„ „ „ 350° „ „	0,6324
	$^1/_2$ „ „ 650° im Kohlendioxyd	0,6324
⟨II⟩	In_2O_3 angewandt	0,1710
	daraus In_2S_3 berechnet	0,2007
	Gefunden:	
	$^1/_2$ Stunde bei 350° mit Schwefelwasserstoff	0,1995
	„ „ „ 350° „ „	0,1995
	„ „ „ 450° „ „	0,1995
	„ 600° Beginn der Reduktion durch Schwefelwasserstoff.	

Die theoretischen Gewichte für das Sulfid werden also bei beiden Versuchen nicht erreicht. Das Verhältnis In_2S_3 gef./In_2S_3 ber. ist in beiden Fällen gleich 0,994. Berücksichtigt man aber die bei der Oxydmethode gemachte Erfahrung, daß das bei 850° geglühte Oxyd nicht genau der Formel In_2O_3 entspricht, sondern um etwa 0,6% seines Gewichtes zu schwer ist, so erhält man berechnete Werte für das Sulfid, die mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Aber nicht nur das Oxyd läßt sich durch Erhitzen in Schwefelwasserstoff quantitativ in Sulfid überführen, sondern die meisten Indiumverbindungen: Chloride, Bromide, Jodide, niedere Sulfide und Oxyde verhalten sich ebenso. Man hat dadurch eine einfache Möglichkeit, den Indiumgehalt dieser Verbindungen sehr genau zu bestimmen. Man muß dabei darauf achten, daß der verwendete Schwefelwasserstoff kein Arsen enthält.

Aus den Versuchen der Tabelle 4 ergibt sich ferner folgende Bestimmungsmöglichkeit als Sulfid: Fällung mit Ammoniak, Glühen des Hydroxyds, Umwandlung des Oxyds in Sulfid mit Schwefelwasserstoff bei 350°. Dieses Verfahren wäre aber recht umständlich. Die Möglichkeit, das Hydroxyd ohne vorheriges Glühen in Sulfid umzuwandeln, besteht leider nicht; die Werte fallen zu hoch aus. Richtige Werte werden zwar erhalten, wenn dann noch einmal in

Kohlendioxyd auf 650° erhitzt wird, doch ist auch dieses Verfahren zu umständlich.

Es wurden daher die Bedingungen untersucht, unter denen das Indium mit Schwefelwasserstoff gut filtrierbar und quantitativ ausfällt. Bei Anwendung mineralsaurer Lösungen bekommt man zwar sehr schöne gelbe Niederschläge, die Fällung ist aber nie vollständig. Bei Anwendung essigsaurer ammonacetathaltiger Lösungen und Fällung in der Kälte entstehen weiße, schleimige, schlecht filtrierbare Niederschläge, ähnlich wie man sie mit Schwefelammonium bekommt. Merkwürdigerweise wird bei der Fällung genau derselben Lösungen, aber in der Hitze, das gelbe Sulfid erhalten. Dann besteht aber die Gefahr, daß bei ungünstigen Konzentrationsverhältnissen das Indium schon beim Erhitzen als Hydroxyd ausfällt. Fällungsversuche mit einer Reihe von Lösungen, die systematisch wechselnde Mengen von Essigsäure und Ammonacetat enthielten, zeigten schließlich, daß beim Einhalten bestimmter Konzentrationen die Fällung in der Hitze und in essigsaurer ammonacetathaltiger Lösung sehr gut ausführbar ist.

Folgendes Verfahren wurde als zweckmäßig erkannt: Die indiumhaltige, am besten salpetersaure, Lösung wird auf dem Wasserbad zur Vertreibung überschüssiger Säure eingedampft. Dann gibt man 30 cm^3 2n Essigsäure und 10 cm^3 2n Ammoniak zu und verdünnt auf 100 cm^3, bei Anwendung von etwa 0,1 g Indium. Die so erhaltene Lösung ist ungefähr von der Stufe 4. Nach dem Erhitzen bis fast zum Sieden wird Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Der Niederschlag ist hellgelb und setzt sich schnell ab. Es ist günstig, die Fällung über Nacht stehen zu lassen, aber nicht unbedingt notwendig. Filtriert wird durch einen bei 500 bis 600° vorbehandelten Goochtiegel. Das Auswaschen geschieht mit einer 0,2n Ammonacetatlösung. Auch hier ist es bei genauen Arbeiten zu empfehlen, das Filtrat noch einmal durch ein Papierfilter zu filtrieren (um durchgegangene Asbestfasern nicht zu verlieren).

Das Erhitzen des Sulfids wird im Kohlendioxydstrom ausgeführt, und zwar bei 500 bis 650° unter Zugabe von etwas Schwefel, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Kohlensäure möglichst frei von Sauerstoff ist. Der zunächst gemachte Versuch, den Tiegel über kleiner Flamme oder im Luftbad unter Einleiten von Kohlendioxyd durch einen durchlöcherten Deckel zu erhitzen,

war erfolglos. Sehr gut bewährte sich folgende Einrichtung: In einen elektrischen Tiegelofen, der auf Dunkelrotglut geheizt wurde, war ein unten geschlossenes Rohr aus Jenaer Glas hineingestellt, in dem sich der Tiegel befand. Das Kohlendioxyd wurde von oben durch ein Rohr eingeleitet, das fast bis an den Tiegel reichte. Der Behälter aus Jenaer Glas ragte etwa 10 cm aus dem Ofen heraus und war oben mit einem Schliff verschlossen, ähnlich wie er bei Waschflaschen üblich ist. Will man mit großen Gochtiegeln arbeiten, ‹was bei Analysen mit größeren Indiummengen wegen des verhältnismäßig großen Volums des gefällten Sulfids nicht zu umgehen ist› so muß das Glasrohr natürlich ziemlich weit sein. Das hat zur Folge, daß der den Schliff tragende obere Teil des Rohres durch Wärmekonvektion des Gases stark erhitzt wird. Dieser Übelstand kann aber leicht behoben werden durch Anbringung einer runden Asbestscheibe, die man in Höhe des Ofendeckels am Einleitungsrohr mit Wasserglas festkittet. Das Kohlendioxyd wird zweckmäßig einem Kippschen Apparat entnommen, über eine glühende Kupferspirale geleitet und mit Chlorcalcium getrocknet. Vor dem Einleiten des Kohlendioxyds wird das Gefäß evakuiert, um die Vertreibung der Luft zu beschleunigen.

Das bei den Bestimmungen der Tabelle 5 benutzte Metall war das gleiche wie bei den Oxydbestimmungen. Bei Versuch 1 wurde die Fällung unter willkürlichen Konzentrationsbedingungen vorgenommen. Dadurch erklärt sich wahrscheinlich das ungenügend genaue Ergebnis.

Tabelle 5.

Erhitzungsdauer Minuten	In_2S_3 gefunden, g	In_2S_3 berechnet, g	Metall angewandt, g
‹1› 30	0,2567	0,2578	0,1817
15	0,2568		
‹2› 30	0,1500	0,1497	0,1055
verunglückt			
‹3› 30	0,1374	0,1376	0,0970
15	0,1376		
‹4› 30	0,2715	0,2715	0,1913
15	0,2715		
‹5› 30	0,2390	0,2387	0,1682
15	0,2389		
15	0,2388		

Die Sulfidmethode ist der Oxydmethode zweifellos überlegen. Zwar ist die Arbeitsweise etwas umständlicher, und die Filtration des Sulfids dauert erheblich länger als die des Hydroxyds, dem stehen aber mancherlei Vorteile gegenüber. Die Glühtemperatur ist niedriger und darf innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, sodaß eine genaue Temperaturmessung nicht nötig ist. Ferner ist das Sulfid praktisch nicht hygroskopisch, die beim Oxyd nötigen Vorsichtsmaßregeln fallen daher weg. Vor allen Dingen aber beruht die Sulfidmethode auf einwandfreier theoretischer Grundlage, was bei der Oxydmethode nicht der Fall ist.

Über das Indium-III-oxyd In_2O_3.

Es ist nicht leicht, ein Indiumoxyd zu erhalten, das genau der Zusammensetzung In_2O_3 entspricht. Am besten gelingt es noch durch Glühen des Hydroxyds*. Dabei ist darauf zu achten, daß die Fällung des Hydroxyds in einer Lösung vorgenommen wird, die möglichst wenig Ammonsalze enthält**. Mitgerissenes Ammonnitrat ist durch Glühen schwer aus dem Oxyd zu vertreiben.

Diese Erscheinung wurde auch jetzt wieder beobachtet. Als zur Darstellung einer größeren Menge Oxyd etwa 3 g Indium in fast neutraler Nitratlösung aus $^1/_2$ Liter Flüssigkeit gefällt wurden, konnte beim Glühen keine Gewichtskonstanz erreicht werden. ⟨Tab. 6⟩

Tabelle 6.

Glühdauer Minuten	Temperatur C°	Gewicht des Oxyds, g ⟨1⟩	⟨2⟩
45	820—850	1,2059	0,6973
45	840	1,2022	0,6966
45	870	1,2006	0,6959
45	860	1,1995	0,6948

Das Oxyd wurde wieder aufgelöst und aus einer größeren Menge Flüssigkeit gefällt — etwa 1 Liter auf 1 g Indium. Gewichtskonstanz trat jetzt nach $1^1/_2$ stündigem Glühen ein. Die notwendige Erhitzungsdauer hängt von der Schichtdicke ab, in der das Oxyd ausgebreitet ist. Man kann die Fällung auch in konzentrierter Lösung vornehmen und das Hydroxyd nach dem Dekantieren der

* Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 289.
** Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 291.

Hauptmenge der Lösung mit Wasser auskochen, man bekommt dann ebenfalls Gewichtskonstanz durch Glühen bei 850°.

Daß diese Temperatur zur quantitativen Umwandlung des Hydroxyds in das Oxyd zu niedrig ist, geht aus den schon mitgeteilten Ergebnissen der Analysen nach der Oxydmethode hervor, bei denen stets zu hohe Gewichte für das Oxyd erhalten wurden. Andrerseits ist ein Hinausgehen der Temperatur über 1000° nicht zulässig, weil dann der von Thiel und Koelsch beobachtete Zerfall unter Sauerstoffabspaltung beginnt*. Es ist möglich, daß er sogar schon unterhalb von 1000° beginnt und nur deshalb nicht beobachtet werden kann, weil noch vorhandenes Hydroxyd den Gewichtsverlust des Oxyds wieder ausgleicht.

Die Umwandlung des Hydroxyds in das Oxyd erfolgt nach der Gleichung

$$2\ In(OH)_3 \rightarrow In_2O_3 + 3\ H_2O.$$

Die Umsetzung scheint bei Temperaturen unter 1000° nicht quantitativ zu verlaufen, sondern bei einem Gleichgewicht stehen zu bleiben. Das Eintreten der Gewichtskonstanz bei 850° besagt nicht, daß die Umsetzung vollendet ist, denn man bekommt ebenfalls Gewichtskonstanz, wenn man das Hydroxyd auf 600, 700 oder 800° erhitzt, nur ist das Gewicht des Oxyds dann höher als nach dem Erhitzen auf 850°. Auch bei 1000° tritt Gewichtskonstanz ein, wie aus einer von Koelsch mitgeteilten Tabelle hervorgeht**. Das Gewicht des Oxyds, das vorher bei 850° geglüht worden war, sank bei 1000° um 0,5 bis 0,7%. Das ist gerade der Wert, um den das bei 850° erhaltene Oxyd zu schwer ist. Daß heißt, daß man bei 1000° ein Oxyd erhält, dessen Zusammensetzung ziemlich genau der Formel In_2O_3 entspricht.

Man hat es also bei der Umsetzung des Hydroxyds in Oxyd offenbar mit einem System mit nur einer festen Phase zu tun: Hydroxyd und Oxyd sind in allen Verhältnissen in einander löslich. Für eine bestimmte Temperatur tritt Gleichgewicht ein, wenn der Wasserdampfdruck der festen Lösung dem Wasserdampfdruck in der Luft gleich geworden ist. Der Wasserdampfgehalt der Luft ist genügend konstant, um ein in seiner Zusammensetzung praktisch nur von der Temperatur abhängiges Gemisch von In_2O_3 und $In(OH_3)$ zu ermöglichen.

Um den Einfluß des Wasserdampfes der Luft beim Glühen

* Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 292.
** Diss. H. Koelsch, Münster 1909, Seite 19.

festzustellen, wurde Oxyd, das bei 850° vollkommen gewichtskonstant gewesen war, in einem mit Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom auf 750° erhitzt. Trotz der verhältnismäßig niedrigen Temperatur trat dabei eine Gewichtsabnahme ein: 0,2929 g gingen in $^3/_4$ Stunden auf 0,2923 g zurück und nach nochmaligem einstündigen Erhitzen auf 0,2922 g. Es wäre hier vielleicht die Möglichkeit gegeben, das für die Atomgewichtsbestimmung so wichtige Oxyd in einem größeren Temperaturbereich gewichtskonstant zu erhalten.

Die Dichte des Oxyds wurde neu bestimmt unter Anwendung eines Pyknometers von 1 cm^3 Inhalt und Zugabe der Pyknometerflüssigkeit im Hochvakuum. Für zwei Präparate, die durch Glühen des Hydroxyds erhalten worden waren — 2 Stunden bei 850° bzw. $^1/_2$ Stunde bei 1000° — sind die gefundenen Dichten 6,64 und 6,68. Da die Dichte bei längerem Stehen unter dem als Pyknometerflüssigkeit benutzten absoluten Alkohol etwas abnahm ⟨vermutlich infolge einer Reaktion zwischen dem Oxyd und dem Alkohol⟩, wurde sie auch mit über Natrium getrocknetem Benzol bestimmt. Die gefundenen Werte sind 6,74 und 6,76, für ein Oxyd, das $^1/_2$ Stunde bei 1000° geglüht worden war. Nach einer in der Literatur vorhandenen Angabe beträgt die Dichte 7,18*. Wahrscheinlich ist sie mit einem durch Glühen von Indiumnitrat erhaltenen Oxyd bestimmt worden.

Das „weiße Oxyd In_2O_3".

Neben dem gewöhnlichen gelben Oxyd In_2O_3 wird in der Literatur mehrfach ein weißes Oxyd gleicher Zusammensetzung erwähnt. Winkler gibt an, bei seinen quantitativen Bestimmungen nach der Oxydmethode manchmal weißes Oxyd erhalten zu haben, und glaubt, daß es dann entsteht, wenn das Hydroxyd im schleimigen Zustand abfiltriert worden ist**. Diese Ansicht entspricht aber nicht den Tatsachen; denn in der Kälte gefälltes und sofort abfiltriertes Hydroxyd wurde beim Glühen im elektrischen Ofen ebenfalls in gelbes Oxyd übergeführt. Weiße und graue Oxyde sind ferner bei den Versuchen von Thiel, Thiel und Koelsch und von Renz zur Prüfung des Verhaltens des Oxyds bei hohen

* B. (1880) **13**, 1459.
** J. pr. Ch. (1868) **102**, 289.

Temperaturen beobachtet worden, insbesondere dann, wenn Berührung mit der Gebläseflamme stattgefundenen hatte*. Das merkwürdige von Renz beschriebene, dem gelben In_2O_3 »polymere«, weiße Oxyd existiert dagegen nicht.

Aus einer durch Zufall gemachten Beobachtung geht hervor, daß die Bildung des von Winkler beschriebenen weißen Oxyds durch Reduktionswirkung der Flamme zu erklären ist. Bei einigen Versuchen, das Indium als Oxyd zu bestimmen, wurde ein selbstgebauter elektrischer Ofen benutzt, bei dem nach Ubbelohde der Chromnickeldraht zum Schutz gegen Oxydation mit Kohlepulver umgeben war, wodurch Kohlenoxyd in den Heizraum des Ofens gelangte. Bei 850° wurde nun ein Oxyd erhalten, das in der Hitze hellgelb, nach dem Abkühlen vollkommen weiß war. Größere Brocken waren auch im Innern weiß. Außerdem war geringe Verflüchtigung eingetreten. Auf dem Tiegeldeckel befand sich ein ringförmiger gelber Oxydbeschlag, durch den der Deckel am Tiegel festklebte. Merkwürdigerweise war der Beschlag in die Glasur des Porzellans eingebrannt. Das so erhaltene weiße Oxyd war von der Zusammensetzung In_2O_3, wie aus den Ergebnissen der trotz des — wahrscheinlich sehr geringen — Indiumverlustes beinah richtigen Analysen hervorging. Die gefundenen Werte waren nur um einige $^1/_{10}$ mg kleiner als die berechneten.

Man hat es hier zweifellos mit dem gleichen Oxyd zu tun, das schon Winkler beschrieben hat. Er hat es wahrscheinlich beim Glühen auf dem Bunsenbrenner erhalten, wenn die Flamme schlecht entleuchtet war und die Versuchsbedingungen so gewählt waren, daß Kohlenoxyd in den Tiegel gelangte. Die weiße Farbe läßt sich durch ein weißes Oxydul erklären, das in dünner Schicht das gelbe Oxyd überzieht. Die folgenden Untersuchungen über die niederen Oxyde machen diese Annahme wahrscheinlich.

Der Zerfall des In_2O_3 im Hochvakuum.

Die drei Wertigkeitsstufen, in denen das Indium gegenüber anderen Elementen auftritt, lassen ein ähnliches Verhalten dem Sauerstoff gegenüber erwarten. Die in Frage kommenden Oxyde wären demnach das In_2O und das InO. Es sei des besseren Verständnisses

* Z. anorg. Ch. (1904) **40**, 322.
Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 296.
B. (1903) **36**, 1848.

wegen vorweggenommen, daß diese beiden Verbindungen in der Tat aufgefunden wurden. Sie unterscheiden sich in ihrer Flüchtigkeit wesentlich voneinander. Das verhältnismäßig leicht flüchtige In_2O ist dunkel gefärbt, das InO ist weiß.

Bei der Reduktion des In_2O_3 mit Kohlenoxyd bei 850° war augenscheinlich das flüchtige Oxydul in geringer Menge entstanden und hatte sich beim Abscheiden auf dem Porzellandeckel wieder zu In_2O_3 oxydiert. Ein Beweis für das Vorhandensein noch einer anderen unterhalb 1700° nicht flüchtigen Sauerstoffverbindung war ferner zu ersehen in den schon erwähnten Versuchen von Thiel und Koelsch über die Gewichtsverluste, die das In_2O_3 beim starken Glühen — bis zu 2000° — erleidet*. Bei Temperaturen bis zu 1700° trat keine Verflüchtigung von Indium ein, sondern die Gewichtsabnahmen wurden nur durch Sauerstoffverlust verursacht.

Den Versuchen über das Verhalten des In_2O_3 beim Erhitzen im Hochvakuum, die nun unternommen wurden, lag der Gedanke zugrunde, die Sauerstoffabstaltung zu begünstigen. Es gelang auch, die Temperatur, bei der ein merkbarer Sauerstoffverlust beginnt, um mehrere hundert Grad herabzusetzen; die Reaktion nahm aber einen anderen Verlauf als erwartet. Während beim Erhitzen des In_2O_3 an der Luft bis etwa 1700° nur Sauerstoffabspaltung stattfindet, das leicht flüchtige In_2O also nicht entsteht, erhält man im Hochvakuum schon bei etwa 700° vorwiegend das flüchtige In_2O. Daneben entsteht, allerdings in sehr geringer Menge, das schwerflüchtige InO.

Das Erhitzen des fein gepulverten, bei 850° gewichtskonstanten In_2O_3 wurde im Porzellanschiff im elektrischen Ofen unter Anwendung einer Quarzröhre vorgenommen. Das Hochvakuum wurde mit einer Greiner und Friedrichsschen Quecksilberdampfstrahlpumpe hergestellt. Der Druck wurde mit einem Manometer nach Mac Leod gemessen und schwankte zwischen 0,002 und 0,005 mm.

Beim Erhitzen auf 600° trat Zersetzung ein, kenntlich an einer Graufärbung des Oxyds. Doch war nach einer Stunde noch kein wägbarer Gewichtsverlust festzustellen. Bei 700° begann die Bildung des flüchtigen In_2O. Die Röhre beschlug sich an den kälteren Stellen mit einem in dünner Schicht braunen, in dickerer Schicht schwarzen Überzug, während das Oxyd im Schiff seine Farbe von gelb in weiß änderte und sein Gewicht in der in Tabelle 7 ange-

* Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 293.

gebenen Weise abnahm. Die Anheizungszeiten sind vernachlässigt. Für die Steigerung der Temperatur von 600 auf 700° betrugen sie nur etwa 7 Minuten. Die Abkühlungszeiten waren noch viel kürzer.

Tabelle 7.

Behandlung	Gewicht, g
In_2O_3 angewandt	0,0986
1 Stunde bei 700° im Hochvakuum	0,0922
0,5 „ „ 700° „ „	0,0892
1,5 „ „ 700° „ „	0,0871
1 „ „ 700° „ „	0,0861
5 Minuten „ 600° an der Luft	0,0864
1 Stunde „ 600° „ „ „	0,0864
1 „ „ 700° im Hochvakuum	0,0841
1 „ „ 700° „ „	0,0807
1 „ „ 700° „ „	0,0786
1 „ „ 700° „ „	0,0774
2,5 „ „ 700° „ „	0,0752

Das zurückgebliebene Oxyd wurde, nachdem es also im ganzen $10^1/_2$ Stunden bei 700° im Hochvakuum erhitzt worden war, nach der Oxydmethode analysiert (unter Glühen bei 850°). 0,0710 g Substanz gaben 0,0713 g In_2O_3. Das weiße Oxyd bestand demnach im wesentlichen aus In_2O_3.

Das in Tabelle 7 angegebene Erhitzen an der Luft war mit einer Gewichtsvermehrung von 0,3 mg verbunden. Bei der Sorgfalt, mit der die Wägungen ausgeführt wurden, kann es sich dabei nicht um einen Wägefehler handeln. Außerdem schlug die weiße Farbe beim Erhitzen an der Luft sofort wieder in das dem In_2O_3 eigentümliche Strohgelb um.

Man hat es hier augenscheinlich mit einem ähnlichen Produkt zu tun, wie es bei der Reduktion mit Kohlenoxyd erhalten wurde. Die Zusammensetzung des weißen Oxyds, die Gewichtsvermehrung und der Farbenumschlag beim Erhitzen an der Luft lassen sich nur in der schon angedeuteten Weise erklären: das weiße Oxyd besteht aus dem gewöhnlichen gelben In_2O_3, ist aber mit einer dünnen Schicht eines weißen niederen Oxyds überzogen. Es wird später auf den Verlauf der Kurve zurückgekommen werden, durch die die Tabelle 7 graphisch dargestellt wird (Fig. 3), und es wird sich dabei ein weitere Stütze für diese Auffassung ergeben.

Das schwarze Sublimat, das sich im Quarzrohr abgesetzt hatte, wurde unter Luftabschluß mit Schwefelsäure und Ferrisulfat aufgelöst. Die Lösung ließ sich mit Permanganat titrieren. Die verbrauchte Permanganatmenge entsprach 0,0020 g Sauerstoff. Das Indium zu bestimmen, war bei der kleinen Menge des Sublimats, von dem sich noch ein Teil in der Röhre festgebrannt hatte, zwecklos. Daß es aber aus In_2O bestand, ist nicht zu bezweifeln, da es später nach einem etwas anderen Verfahren in genau derselben Beschaffenheit in größerer Menge gewonnen wurde.

Versuche, das In_2O in einer zur Analyse ausreichenden Menge durch Zersetzung des In_2O_3 im Hochvakuum zu erhalten, blieben erfolglos. Steigerung der Temperatur auf 800° und Verbesserung des Hochvakuums bis auf 0,0001 mm blieben ohne Einfluß auf die Menge des entstehenden Sublimats. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war anscheinend von mehreren unberechenbaren Bedingungen abhängig, wie z. B. der Art der Vorbehandlung des Oxyds, der angewandten Menge und der Größe der Fläche, auf der es im Schiffchen ausgebreitet war. Merkwürdigerweise waren Versuche mit großen Oxydmengen besonders erfolglos und brachten gar keine Steigerung der in gleichen Zeiten umgesetzten Mengen. Nur die obere Schicht wurde etwas angegriffen, während die darunter liegende Hauptmenge der Substanz unverändert blieb. Die Erklärung für diese Erscheinung ist vielleicht darin zu suchen, daß der bei so niedrigen Drucken sich abspaltende Sauerstoff in dem feinen Pulver einen verhältnismäßig großen Widerstand findet und nur langsam daraus entfernt wird, ähnlich wie bei jeder Hochvakuumapparatur die Pumpgeschwindigkeit vom Querschnitt der Röhre abhängt, die zur Pumpe führt.

Es wurde nun zu einem anderen Verfahren übergegangen, das die Möglichkeit bot, neben dem In_2O auch das schwer flüchtige InO zu fassen: das In_2O_3 wurde mit Wasserstoff reduziert und das dabei entstehende Reaktionsprodukt durch Erhitzen im Hochvakuum in seine Bestandteile zerlegt.

Die Reduktion des In_2O_3 mit Wasserstoff.

Die Reduktion des In_2O_3 mit Wasserstoff ist bisher nicht mit genügender Genauigkeit untersucht worden. Winkler gibt an, dabei drei Oxyde bekommen haben, denen er nach der heutigen Bezeichnungsweise (das Indium galt damals als zweiwertig) die Zu-

sammensetzung In_4O_3, In_7O_9 und In_4O_5 zuschreibt. Das In_4O_3 sei bei 300° entstanden und am Auftreten der Gewichtskonstanz festgestellt worden. 1,249 g In_2O_3 gingen bei der Reduktion auf 1,141 g zurück*.

Es gelang nicht, eins der angegebenen Oxyde darzustellen. Bei 300° trat in einer Stunde fast keine Gewichtsabnahme ein. Da das Erhitzen im elektrischen Ofen vorgenommen wurde, konnte die Temperatur genau gemessen werden. Sie wurde vorsichtig erhöht, bis bei 500° eine praktisch brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit einsetzte. Die von Winkler angeführte Gewichtskonstanz wurde aber bei 500° nicht erhalten, sondern die Gewichtsabnahme ging über den für das Oxyd In_4O_3 zu erwartenden Wert hinaus.

Dagegen waren die Farbänderungen, denen das Oxyd In_2O_3 bei der Reduktion unterworfen ist, dieselben wie sie Winkler beschreibt, nur daß die entsprechenden Temperaturen höher lagen. Bei 260° wurde das Oxyd graugelb, bei 350° dunkelgrau; nach dem Abkühlen war es aber wieder gelb, wenn auch etwas heller als vor dem Erhitzen. Bei 400 bis 450° war es schwarz, nach dem Erkalten mausgrau. Bei 500° nahm es nach einiger Zeit eine bläulichschwarze Farbe an und behielt diese Farbe auch beim Erkalten. Bemerkenswert ist, daß die Farbe sofort in grau umschlug, als das für In_4O_3 berechnete Gewicht unterschritten wurde. Diese Erscheinung wurde deutlich beobachtet und weist darauf hin, daß vielleicht doch eine Verbindung In_4O_3 existiert.

Zur Reduktion wurden 1,2595 g und 0,4292 g bei 850° gewichtskonstantes Oxyd benutzt. Davon sind als Korrektion für Hydroxydgehalt 0,6 % abzuziehen. Die angewandten Mengen entsprechen also 1,2519 und 0,4266 g In_2O_3. Daraus berechnen sich die für In_4O_3 zu erwartenden Gewichte zu 1,1437 und 0,3897. ⟨Tab. 8⟩

Tabelle 8.

	Behandlung	Gewicht, g
⟨1⟩	Oxyd angewandt	1,2595
	1 Stunde bei 350°	1,2589
	1 Stunde bei 400 bis 450°	1,2526
	1 Stunde bei 500 bis 550°	1,2134
	2 Stunden bei 500°	1,1458

* J. pr. Ch. (1868) **102**, 283.

	Behandlung	Gewicht, g
⟨2⟩	Oxyd angewandt	0,4292
	2 Stunden bei 500°	0,3926
	1 Stunde bei 500°	0,3817
	1,5 Stunde bei 500°	0,3765

Bei Versuch ⟨2⟩ wurde das Oxyd in einem großen Porzellanschiff von etwa 15 cm² Grundfläche in dünner Schicht ausgebreitet und die Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes möglichst konstant gehalten. Die Zahlen sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Kurve zeigt, daß anscheinend erst dann Gewichtskonstanz eintritt, wenn der für In_2O berechnete Wert erreicht ist.

Das Indium-I-oxyd In_2O.

Das bei der Reduktion mit Wasserstoff erhaltene Produkt wurde im Hochvakuum erhitzt. Für den Fall, daß es aus einem Gemisch von In_2O und InO bestand, mußte das In_2O unter geeigneten Bedingungen heraussublimieren.

Die Apparatur war jetzt eine etwas andere. Die Benutzung einer Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Stahl von Arthur Pfeiffer, Wetzlar, gestattete trotz der Verwendung von Gummistopfen einen Druck von 0,0001 mm zu erreichen. Ein möglichst hohes Vakuum war unbedingt erforderlich, wie aus Beobachtungen an einigen der früheren Versuche hervorging, bei denen die Pumpe nicht richtig gearbeitet hatte. Drucke von 0,1 bis 0,01 mm hatten sich als viel zu groß erwiesen und sogar eine Oxydation des weißen Oxyds zur Folge gehabt.

Um das Sublimat in wägbarer Form zu bekommen und das Festbrennen in der Röhre zu verhindern, wurde im Quarzrohr dicht über dem Schiff ein von Wasser durchflossenes Glasrohr angebracht. Es gelang so, das Sublimat quantitativ aufzufangen und es vor Zersetzung zu schützen. Das Kühlwasser wurde selbst beim Erhitzen der Röhre auf 800° kaum erwärmt.

Auch hier stellte sich die Anwendung großer Substanzmengen als unzweckmäßig heraus. Das bei dem Reduktionsversuch ⟨1⟩ ⟨Tab. 8⟩ mit Wasserstoff erhaltene Material wurde in einem Schiff von etwa 5 cm² Oberfläche 2 Stunden bei 700° und 0,0001 mm erhitzt. Das Gewicht ging dabei von 1,1458 auf 1,1308 g zurück, also um 0,0150 g. Die Schichtdicke der Substanz betrug mehrere mm. Aber nur die Oberfläche war in einer Dicke von 1 mm angegriffen worden,

wie aus ihrer Farbänderung von schwarz in hellgrau hervorging, während die darunter liegende Hauptmenge an der Reaktion nicht teilgenommen hatte. Von dem unveränderten Teil der Substanz wurden nun 0,5151 g in einem großen Porzellanschiff von etwa 15 cm^2 Grundfläche in dünner Schicht gleichmäßig ausgebreitet und wiederum unter den gleichen Bedingungen erhitzt. Die Gewichtsverluste waren jetzt viel größer. Aus der Gewichtsverlust-Zeit-Kurve, die durch mehrmaliges Erhitzen erhalten wurde, ließ sich die Zeit interpolieren, in der das Gewicht um die ersten 0,0150 g abgenommen hatte. Sie betrug etwa $^3/_4$ Stunden. Die Zeiten standen also im umgekehrten Verhältnis zu den Oberflächen. Das bedeutet, daß es bei den auszuführenden Sublimationsversuchen darauf ankam, die Substanz auf großer Oberfläche zu verteilen und mit geringen Mengen zu arbeiten, wenn es sich darum handelte, das Verhalten des nicht flüchtigen Rückstandes zu untersuchen.

Zur Darstellung des In_2O reduziert man zweckmäßig das In_2O_3 so lange mit Wasserstoff, bis das Gewicht ungefähr auf den für In_2O berechneten Wert zurückgegangen ist. Die Sublimation im Vakuum ist dann erheblich schneller und bei niedrigerer Temperatur ausführbar als bei Anwendung eines weniger weit reduzierten Oxydgemisches. Die Ursache hierfür ist die Bildung von Lösungen zwischen den verschiedenen Oxyden, auf die noch zurückzukommen ist. Bei 650—700° kann man in 1—2 Stunden mehrere Dezigramm In_2O sublimieren. Die Sublimation ist quantitativ, das heißt der Gewichtsverlust der Substanz im Schiffchen ist genau gleich dem Gewicht des auf dem Kühler niedergeschlagenen Sublimats; es findet also keine nennenswerte Sauerstoffabspaltung dabei statt.

Die Analyse des In_2O wurde durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällung als Sulfid ausgeführt. 0,1164 g Substanz gaben 0,1542 g In_2S_3 oder 93,4% Indium. Der berechnete Indiumgehalt für In_2O beträgt 93,5 %, für In_4O_3 90,5 %.

Das In_2O ist in ganz dünner und durchscheinender Schicht gelb, in dickerer Schicht schwarz. Unter den beschriebenen Bedingungen bildet es auf dem gekühlten Rohr zunächst einen schwarzen Spiegel, der aber bei Steigerung der Schichtdicke in eine matte, schwarze Fläche übergeht. Es ist spröde und anscheinend ziemlich hart, wie aus seinem Verhalten beim Abkratzen von dem Kühler hervorging. In Salzsäure löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung; in Wasser ist es beständig. Beim Erhitzen in Luft geht

es unter plötzlichem Aufglühen in gelbes In_2O_3 über.

Die für die Dichte des fein gepulverten In_2O gefundenen Werte sind 6,34 und 6,28. Als Pyknometerflüssigkeit diente absoluter Alkohol, der im Hochvakuum auf das Pulver getropft wurde. Auffallend ist die geringe Dichte: sie ist kleiner als die des In_2O_3. Deshalb wurde versucht, die Dichte des geschmolzenen In_2O zu bestimmen und zu diesem Zweck die Substanz in einem evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen im elektrischen Ofen erhitzt. Bei 1000° war sie noch unverändert; der Schmelzpunkt liegt also wahrscheinlich noch höher. Es ist aber auch möglich, daß ähnlich wie beim entsprechenden Sulfid In_2S der Schmelzpunkt des Pulvers schwer zu beobachten ist. ⟨Siehe Seite 40⟩. Da das Quarzglas beim Erhitzen durch das Oxyd stark angegriffen wurde, konnte die Temperatur nicht über 1000° gesteigert werden.

Das Indium-II-oxyd In O.

Erhitzt man im Hochvakuum ein durch Reduktion von In_2O_3 mit Wasserstoff erhaltenes Oxydgemisch, das seiner Zusammensetzung nach aus In_2O und dem bisher nur vermuteten In O besteht, so bleibt im Schiffchen ein Rückstand, dessen Farbe bei zunehmender Erhitzungdauer immer heller wird und schließlich in ein schmutziges Weiß übergeht.

0,2153 g In_2O_3 wurden mit Wasserstoff reduziert, bis das Gewicht auf 0,1990 g zurückgegangen war. Die Sublimation im Hochvakuum wurde bei 800° vorgenommen.

Gesamte Erhitzungsdauer	Gewicht des Rückstandes, g
0	0,1990
3 Stunden	0,1400
5 „	0,1185

Nach dem zweiten Erhitzen hatte der Rückstand die beschriebene weiße Farbe angenommen. Die Analyse ergab 0,1451 g In_2S_3 für 0,1175 g Substanz, entsprechend 87,0 % Indium. Der theoretische Wert für In O ist 87,8 %.

Der Versuch wurde unter genauer Verfolgung der Gewichtsabnahme-Zeit-Kurve wiederholt. Es wurde jetzt ein Material benutzt, das absichtlich ziemlich weit reduziert worden war. Die Substanzmenge betrug 0,1738 g und war durch Reduktion von 0,1954 g ⟨gleich 0,1942 g korrigiert⟩ In_2O_3 dargestellt worden. Aus diesen Zahlen läßt sich berechnen, welches theoretische Gewicht der

Rückstand haben muß, wenn alles In_2O herraussublimiert ist. Die Berechnung ist für die drei denkbaren Möglichkeiten ausgeführt, daß die Oxydmischung vor der Sublimation aus In_2O und einem der Oxyde In_4O_3, In O und In_2O_3 bestand. Dabei wird die nicht ganz zutreffende Voraussetzung gemacht, daß sich das zurückbleibende Oxyd nicht unter Sauerstoffabspaltung zersetzt und daß es nicht flüchtig ist. Die Temperatur betrug 750—800°. Die Anheizungs- und Abkühlungszeiten mußten wieder vernachlässigt werden. Der Druck betrug 0,0001 mm und schwankte nur sehr wenig. ⟨Tab. 9⟩

Tabelle 9.

Gesamte Erhitzungsdauer		Gewicht der Rückstandes, g
0	Stunden	0,1738
2	„	0,0533
3	„	0,0470
5	„	0,0378
6,5	„	0,0354
8,5	„	0,0326
10,5	„	0,0321
12,5	„	0,0317
16	„	0,0298
19,5	„	0,0281
Rückstand berechnet für		
In_4O_3		0,0646
In O		0,0333
In_2O_3		0,0169

Die Zahlen werden erst anschaulich bei Betrachtung ihrer graphischen Darstellung in Figur 2. Der für In_4O_3 eingezeichnete Wert kommt überhaupt nicht in Betracht. Es fällt sofort auf, daß die Kurve nach dem 5. Erhitzen einen linearen Verlauf nimmt und ihre Richtung innerhalb der Versuchsfehler beibehält. Der Punkt, in dem der geradlinige Teil der Kurve beginnt, ist fast genau der Schnittpunkt mit der für das auf In O berechnete Rückstands-Gewicht eingezeichneten Geraden. Bemerkenswert ist, daß dieser Punkt auch zusammenfällt mit der Zeit, von der an der Rückstand seine Farbe nicht mehr änderte. Diese ging im gebogenen Teil der Kurve von schwarz über dunkelgrau und hellgrau in das beschriebene Weiß über und änderte sich dann nicht weiter. Der Rückstand war ein außerordentlich lockeres Pulver.

Der ganze Verlauf der Kurve läßt sich kaum anders als durch die Annahme eines Oxyds In O erklären, das mit dem In_2O eine feste Lösung bildet. Die damit im Zusammenhang stehende Abhängigkeit des Dampfdruckes des In_2O von der Zusammensetzung der Lösung verursacht die Krümmung im ersten Teil der Kurve. Es ist zwar sicher, daß die während des Versuches sich ändernde Beschaffenheit und Größe der Oberfläche die Kurve verzerrt, daß eine Lösung vorliegt, geht aber auch aus bei der Reduktion des In_2O_3 mit Wasserstoff gemachten Beobachtungen hervor. War die Reduktion so weit fortgeschritten, daß ein ungefähr der Zusammensetzung $In_2O + 2\,In\,O$ entsprechendes Präparat entstanden war, so konnte auf über 600° in Wasserstoff erhitzt werden, bis eine beobachtbare Verflüchtigung von In_2O eintrat. Lag dagegen ein Produkt von ungefähr der Zusammensetzung In_2O vor, so war unter sonst gleichen Bedingungen die Verflüchtigung schon bei 500° zu bemerken. Das heißt aber, daß der Dampfdruck des In_2O mit steigender Konzentration zunimmt: es liegt also ein System mit nur e i n e r festen Phase vor.

Dem linearen Teil der Kurve entspricht das In O. Aus der Lösung ist praktisch alles In_2O heraussublimiert. Es müßte jetzt Gewichtskonstanz eintreten. Dies ist aber nicht der Fall, weil das In O offenbar selbst langsam unter Sauerstoffabgabe in In_2O zerfällt.

Es wäre auch der Fall denkbar, daß dem linearen Teil der Kurve eine gesättigte Lösung von In_2O_3 in In_2O entspricht. Eine solche Lösung könnte aber unmöglich so hell gefärbt sein. Ferner war der Rückstand im Gegensatz zum In_2O_3 nicht hygroskopisch, während von einer festen Lösung, in der das In_2O_3 enthalten ist, erwartet werden kann, daß sie ebenfalls hygroskopisch ist. Auch die magnetischen Eigenschaften des Produktes sprechen dafür, daß keine Lösung vorliegt, sondern ein neues Oxyd: In_2O ist deutlich paramagnetisch ⟨s. weiter unten⟩, das helle Oxyd dagegen nicht merklich.

In bester Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht die Kurve der Figur 3, welche die Zahlen der Tab. 7 ⟨Seite 24⟩ graphisch darstellt und das Verhalten des In_2O_3 beim Erhitzen im Hochvakuum anschaulich macht. Bei Beginn des Erhitzens liegt nur das In_2O_3 vor. Dieses bildet mit den beiden niederen Oxyden folgende Gleichgewichte:

$$In_2O_3 \rightleftarrows 2\,In\,O + O$$

$$In_2O_3 \rightleftarrows In_2O + 2\,O$$

Der Zerfall das In_2O_3 wird durch die andauernde Entfernung des sich abspaltenden Sauerstoffes durch das Hochvakuum verursacht. Das bei 700° dampfförmige, schwarze In_2O wird gleich nach seiner Entstehung entfernt. Das bei dieser Temparatur nicht flüchtige In O bleibt auf der Oberfläche des In_2O_3 zurück und erteilt ihm die weiße Farbe.

Der Verlauf der Kurve macht es wahrscheinlich, daß auch das In_2O_3 mit dem In O eine Lösung bildet. Ebensogut kann aber auch die Schichtdicke des In O auf dem In_2O_3 die Krümmung der Kurve verursachen. Mit zunehmender Erhitzungsdauer wird nun die Lösung auf der Oberfläche immer reicher an In O, beziehungsweise die Schicht In O wird immer dicker. Schließlich hört auf der Oberflächenschicht der Zerfall des In_2O_3 ganz auf: die Kurve wird geradlinig, weil eine feste Phase mit konstantem Sauerstoffdruck vorliegt. Der Zerfall des In_2O_3 erfolgt jetzt nicht mehr nach der Gleichung:

$$In_2O_3 \rightarrow In_2O + 2\ O,$$

sondern indirekt über das In O, das ebenfalls in In_2O zerfällt. Beim Erhitzen des »weißen In_2O_3« an der Luft wird die Schicht des In O wieder zu In_2O_3 oxydiert, sodaß beim weiteren Erhitzen im Hochvakuum die Kurve sich wiederholt.

Es fällt auf, daß das In_2O_3 viel schneller in In_2O zerfällt als das In O. Das hängt wahrscheinlich mit der Struktur dieser Oxyde zusammen. Der Zerfall des In_2O_3 läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

$$\begin{array}{cccc} In & O & In & O \\ & \diagup & & \diagup \\ & O & \rightarrow & O \\ & \diagdown & & \diagdown \\ In & O & In & O \end{array} + \ \|$$

Die Sauerstoffabspaltung erfolgt offenbar, ohne daß eine Sprengung der Molekel stattfindet. Anders beim Indium-II-oxyd:

$$\begin{array}{ccc} In = O & In & \\ & \diagup & \\ & O & + O \\ & \diagdown & \\ In = O & In & \end{array}$$

Vielleicht zerfällt es aber garnicht in dieser Weise, sondern erleidet erst einen thermischen Zerfall:

$$4\ In\,O \rightleftarrows In_2O + In_2O_3$$

Das entstehende In_2O sublimiert fort, während das In_2O_3 seinerseits in In_2O zerfällt, das ebenfalls fortsublimiert. Die Analogie zu den Sulfiden, die einem solchen thermischen Zerfall nachweisbar ausgesetzt

sind, macht diese Annahme wahrscheinlich. Auch das Ergebnis der Analyse spricht dafür, daß das InO mit etwas In_2O_3 verunreinigt war.

Bei diesen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß das aus dem In_2O_3 im Hochvakuum entstandene weiße Oxydul, das in dünner Schicht das gelbe Oxyd überzieht, mit dem nach der Wasserstoffmethode erhaltenen InO identisch ist. Die Ähnlichkeit in der Farbe und in den Entstehungsbedingungen rechtfertigen diese Annahme. Hochvakuum und Wasserstoff wirken beide reduzierend auf das In_2O_3, und auch die Bedingungen, unter denen die bei der Reduktion entstandenen niederen Oxyde getrennt wurden, sind die gleichen. Das beim Zerfall des In_2O_3 im Hochvakuum erhaltene InO war anscheinend etwas reiner als das in größerer Menge nach der Wasserstoffmethode dargestellte, dessen geringe Graufärbung durch eine Spur In_2O zu erklären ist. Im reinen Zustand ist das InO also als weiß anzusehen.

Das sogenannte schwarze InO, das sogar in Lehrbücher übergegangen ist, existiert nicht, sondern es handelt sich nur um eine veraltete Schreibweise für das von Winkler beschriebene In_4O_3.

Über das Indium-III-sulfid In_2S_3.

Die drei hauptsächlichsten Möglichkeiten, das Sulfid In_2S_3 darzustellen, sind:

⟨1⟩ Erhitzen von Oxyd mit Schwefelwasserstoff oder Schwefeldampf.

⟨2⟩ Erhitzen von Metall mit Schwefel.

⟨3⟩ Fällung in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und Erhitzen in einem indifferenten Gase.

Das nach ⟨1⟩ dargestellte Sulfid ist zinnober- bis hämatitrot. Das nach ⟨2⟩ dargestellte ist nach Thiel schwarz und glänzend, in seinem Aussehen dem Jod ähnlich, im gepulverten Zustand aber zinnober- bis hämatitrot*. Das nach ⟨3⟩ dargestellte ist nicht — wie bisher angegeben — schokoladenbraun, sondern ebenfalls wie Jod aussehend, im gepulverten Zustande dagegen merkwürdigerweise hellbraun. Es wurde bei Analysen nach der Sulfidmethode oft erhalten, nur selten war es rötlich gefärbt. Braun wird es erhalten, wenn das Kohlendioxyd noch Spuren von Sauerstoff enthält. Wahrscheinlich entsteht dann eine dünne Oxydhaut, die die braune Farbe

* Z. anorg. Ch. (1904) **40**, 325.

verursacht. Solch braunes Sulfid wird beim Erhitzen mit Schwefel im Kohlendioxydstrom unter geringer Gewichtszunahme rötlich oder rot.

Rotes Sulfid läßt sich in schwarzes überführen, indem man es unter Luftabschluß bis zum Schmelzen erhitzt. Um einen Zerfall zu verhindern, wurde das Sulfid in ein evakuiertes Quarzröhrchen eingeschmolzen. Beim Schmelzen ging das rote Sulfid in ein ebenfalls wie Jod aussehendes Produkt über, das beim Zerreiben ein dunkelrotes Pulver gab. Der Schmelzpunkt des In_2S_3 liegt bei 1050 ± 5^0. Er wurde in noch zu beschreibender Weise bestimmt. Die Farbänderung von rot in schwarz wurde deutlich als mit dem Schmelzvorgang verbunden beobachtet.

Andrerseits ist es möglich, schwarzes Sulfid, auch das nach ⟨3⟩ erhaltene, durch Erhitzen auf etwa 850^0 im Stickstoffstrom in das rote überzuführen. Dabei tritt geringe Verflüchtigung ein. Ungefähr 0,3 g In_2S_3 verloren in 15 Minuten 0,003 g an Gewicht. Das zurückgebliebene Sulfid war rot geworden. Der heiße Teil der Röhre hatte sich rot beschlagen, vermutlich mit In_2S_3, während sich auf dem kälteren Teil eine schwarze Substanz und Schwefel in zwei hintereinander liegenden Ringen abgeschieden hatten. Daraus geht hervor, daß das In_2S_3 nicht selber flüchtig war, sondern unter Schwefelabgabe in ein schwarzes, flüchtiges, niederes Sulfid zerfiel. Bemerkenswert ist, daß die Farbänderung von schwarz in rot erst mit der beginnenden Verdampfung eintrat: sie war also nur eine Folge der Verdampfung und durch die Zerstörung der schwarzen Oberfläche hervorgerufen. Man hat es bei dieser Farbänderung nicht mit einem Umwandlungspunkt zwischen verschiedenen Modifikationen zu tun, sondern augenscheinlich nur mit einer Änderung der Korngröße: kompaktes Sulfid ist schwarz, feinverteiltes rot.

Die noch unbekannte Dichte des In_2S_3 wurde bestimmt. Für ein nach ⟨1⟩ dargestelltes Präparat betrug sie 4,50 und 4,51. Geschmolzenes und wieder gepulvertes In_2S_3 hatte die Dichte $4,90 \pm 0,01$.

Das Indium-I-sulfid In_2S.

Bei der Reduktion des In_2S_3 mit Wasserstoff beobachtete Thiel ein schwarzes Sublimat, in dem er das In_2S vermutete, in einer zur Analyse ausreichenden Menge war das Material aber nicht erhalten worden*.

* Z. anorg. Ch. (1904), 40, 325

Zur Reindarstellung des In_2S wurde in ähnlicher Weise verfahren wie beim In_2O. Der Versuch, das Gemisch aus den niederen Sulfiden durch Reduktion des In_2S_3 mit Wasserstoff zu erhalten, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis: die Reduktion setzte erst bei über 600° mit genügender Geschwindigkeit ein und war nur unter gleichzeitiger, allerdings langsamer Verdampfung von In_2S möglich. Ein bequemeres Verfahren war die direkte Vereinigung von metallischem Indium mit Schwefeldampf. Das Metall wurde in einem Schiffchen in Kohlendioxyd auf 400—500° erhitzt und auf zwei Atomgewichte Indium etwas mehr als ein Atomgewicht Schwefel mit dem Kohlendioxyd über das Schiff hinwegdestilliert, wobei der Schwefel fast quantitativ durch das Metall aufgenommen wurde. Das Reaktionsprodukt war eine schiefergraue Masse, die sich zerreiben ließ. Ganz einheitlich war es allerdings nicht; ein geringer Teil des Metalls war unangegriffen geblieben.

Aus diesem Rohprodukt ließ sich in derselben Weise wie bei den Oxyden das In_2S im Hochvakuum sublimieren. Hierfür genügte eine Temperatur von 650—700°. Auch hier wurde eine starke Abhängigkeit der Sublimationsgeschwindigkeit von der Zusammensetzung des benutzten Gemisches beobachtet, was darauf hinweist, daß auch die Sulfide zur Bildung fester Lösungen befähigt sind.

Zur Analyse wurden 0,1494 g unter Zugabe von Brom in Säure aufgelöst und der Schwefelgehalt bestimmt. Es wurden 0,1320 g Bariumsulfat gefunden, entsprechend 12,1 % Schwefel, während der für In_2S berechnete Schwefelgehalt 12,26 % beträgt. Die Analyse des Indiumgehaltes mißglückte, weil sich das Indium in konzentrierter Lösung mit Brom als etwas flüchtig erwies.

Das In_2S, das sich auf dem Kühler kondensiert hatte, war dem In_2O zum Verwechseln ähnlich: in dünner, durchscheinender Schicht gelb, in etwas dickerer Schicht schwarz und spiegelblank, in noch dickerer Schicht schwarz und matt. Es war ebenfalls spröde und gab beim Abkratzen von dem Glasrohr metallisch glänzende Blättchen.

Die Dichte des geschmolzenen In_2S betrug 5,92 ± 0,01. Der Schmelzpunkt lag bei 653° ± 10. ⟨Vergl. Seite 42⟩.

Das In_2S besitzt die Eigenschaft, beim Festbrennen in Jenaer Glas, diesem eine schöne rote Farbe zu erteilen. Diese Erscheinung wurde bei der Reduktion des In_2S_3 im Wasserstoffstrom beobachtet. Kältere Teile der Röhre, auf denen sich etwas sublimierendes In_2S niedergeschlagen hatte, nahmen bei weiterem Erhitzen bei

600—700° eine durchsichtige rote Farbe an. Die Untersuchung des Glases ergab, daß seine Absorptionskurve merkwürdigerweise mit der des Kupferrubinglases übereinstimmt, und daß die Färbung durch ein im Ultramikroskop auflösbares Kolloid verursacht wird, vermutlich kolloidal gelöstes metallisches Indium*.

Das Indium-II-sulfid In S.

Thiel und Koelsch erhielten bei der Reaktion zwischen metallischem Indium und Schwefelwasserstoff kurz vor dem Entstehen des roten In_2S_3 ein schwarzes Zwischenprodukt, dessen Analyse auf die Zusammensetzung In S stimmte**. Dieses Ergebnis kann aber nicht als genügender Beweis für das Vorhandensein einer Verbindung In S angesehen werden, ebensogut kann es sich dabei um eine zufällige Mischung aus In_2S und In_2S_3 gehandelt haben.

Es lag nahe, das zur Auffindung des In O benutzte Verfahren für das In S zu wiederholen. Um eine homogene Mischung der niederen Sulfide zu erhalten, wurde der Schwefel in eine kurze Bombenröhre abgewogen und dann ein kleiner Tiegel mit dem Metall in das senkrecht stehende Rohr hineingestellt. Die evakuierte und zugeschmolzene Röhre wurde dann einige Stunden auf 650° erhitzt. Der Schwefel wurde dabei in kurzer Zeit über die Dampfphase von dem Metall aufgenommen. Nach dem Verschwinden des Schwefels war die Röhre mit einem braunen Gas gefüllt, das höchstwahrscheinlich aus dampfförmigem In_2S bestand. Es wurde so eine schiefergraue homogene Masse erhalten, die aus 79,5% Indium und 20,5% Schwefel zusammengesetzt war.

Dieses Material wurde fein gepulvert in dem Porzellanschiff von 15 cm^2 Fläche in dünner Schicht ausgebreitet und im Hochvakuum erhitzt. Der Druck betrug, wie bei den früheren Versuchen, durchschnittlich 0,0001 mm, die Temperatur 675°.

Gesamte Erhitzungsdauer	Gewicht des Rückstandes, g
0	0,2967
2 Stunden	0,2580
3,5 „	0,2510

Stellt man diese Werte graphisch dar, so bekommt man eine ähnliche Kurve, wie sie für das In O mit einer größeren Anzahl

* Nach Versuchen von H. Ufer. Näheres darüber wird in dessen Dissertation (Marburg, Mineralogisches Institut) erscheinen.

** Z. anorg. Ch. (1910) **66**, 314.

Punkten aufgenommen wurde. Es wurde darauf verzichtet, den Verlauf der Kurve genauer zu untersuchen, weil bei den Sulfiden noch andere Arbeitsmöglichkeiten zur Verfügung standen, Jedoch ist kaum daran zu zweifeln, daß hier ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei den Oxyden.

Die Farbe des Rückstandes im Schiffchen ging durch die Behandlung im Hochvakuum von schiefergrau in weinrot über. Die Oberfläche des Pulvers war merkwürdigerweise etwas dunkler gefärbt. Die Hälfte der Substanz wurde zu einer Analyse verbraucht. 0,0904 g gaben 0,1491 g Bariumsulfat, entsprechend 22,65% Schwefel. Der für In S berechnete Schwefelgehalt ist 21,83%. Genau wie beim entsprechenden Oxydversuch ist der Indiumgehalt etwas zu gering.

Die andere Hälfte der Substanz wurde noch einmal im Hochvakuum erhitzt. Die Temperatur wurde auf 850° gesteigert. Nach einer Stunde war der Inhalt des Schiffchens quantitativ in In_2S umgewandelt und wegsublimiert. Diese überraschend große Zerfallsgeschwindigkeit war nicht eine dem In S eigentümliche Eigenschaft, denn das In_2S_3 verhielt sich unter denselben Bedingungen genau so.

Es wurde noch versucht, die Sublimation im Stickstoffstrom vorzunehmen. Das benutzte Material bestand aus 82,6% Indium und 17,4% Schwefel. Der Stickstoff wurde mit alkalischer Pyrogallollösung sorgfältig von Sauerstoff befreit. Bei 750° trat in $^1/_2$ Stunde überhaupt keine Gewichtsabnahme ein. Die Substanz war geschmolzen und schwarz gefärbt. Große nadelförmige Kristalle waren auf der Oberfläche zu erkennen. Bei 800° betrug die Gewichtsabnahme in $^1/_2$ Stunde nur einige $^1/_{10}$%, bei 850° nur etwa 1%. Der Versuch läßt den großen Einfluß des Hochvakuums auf die Verdampfungs- und Zerfallgeschwindigkeiten der Sulfide und Oxyde erkennen und zeigt, daß die Trennung der niederen Sulfide und Oxyde durch Sublimation im Stickstoff vielleicht garnicht ausführbar gewesen wäre.

Die Umsetzung des Dichlorids mit Schwefelwasserstoff.

Eine Möglichkeit, das In S zu erhalten, schien in der Umsetzung des Dichlorids mit Schwefelwasserstoff gegeben. Der endotherme Zerfall des Schwefelwasserstoffs und der Erfahrungssatz, daß bei mehrwertigen Elementen mit steigender Absättigung der Valenzen die Affinität geringer wird, ließen erwarten, daß die Reaktion:

$$In Cl_2 + H_2S = In S + 2 H Cl$$

bei tieferer Temperatur verläuft als die Reaktion:

$$2 In S + H_2S = In_2S_3 + H_2$$

Da das Dichlorid fast so hygroskopisch ist wie Phosphorpentoxyd und schon durch geringe Spuren Wasser in Monochlorid und Trichlorid gespalten wird, wurde ein Apparat aus Jenaer Glas konstruiert, der es gestattete, das Dichlorid aus Metall und gasförmiger Salzsäure darzustellen, es als leichten Schnee in ein Rohr zu sublimieren und darin zur Wägung zu bringen. Durch das Rohr wurde dann unter Erhitzen in einem elektrischen Ofen Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Um den Stand der Reaktion verfolgen zu können, wurde das Rohr mit der Substanz nach jedem Erhitzen gewogen. Außerdem wurde der Schwefelwasserstoff nach seinem Durchgang durch das Reaktionsgefäß durch mehrere mit Wasser gefüllte Péligotrohre geleitet, um die bei der Umsetzung freiwerdende Salzsäure aufzufangen. Die Salzsäure wurde nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs titrimetrisch mit Silbernitrat bestimmt. Die zur Anwendung kommenden Gase wurden natürlich mit Phosphorpentoxyd getrocknet und vor jeder Wägung durch trockene Luft verdrängt.

Bei 125° nahm das weiße $In Cl_2$ im Schwefelwasserstoff eine hellgelbe Farbe an. Die Umwandlung war eine sehr oberflächliche, die aufgefangene Salzsäure gab nur eine starke Trübung mit Silbernitrat. Bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur von 20 zu 20° trat bei 185° in einer Stunde eine nennenswerte Gewichtsabnahme und Säureabgabe ein: ungefähr 5% des Dichlorids wurden umgewandelt. Gleichzeitig ging die Farbe von gelb in orange über. Der Farbenumschlag war aber kein allmählicher, sondern trat plötzlich in zahlreichen Punkten auf, die sich dann über die ganze Substanz hin ausbreiteten. Bei nochmaligem 6stündigen Erhitzen bei 185° wurden weitere 20% des Dichlorids umgewandelt.

Das Ergebnis des Versuches war aber nicht das erhoffte: das Reaktionsprodukt bestand aus In_2S_3, wie aus seiner Farbe hervorging und sich aus der abgegebenen Menge Salzsäure und der Gewichtsabnahme berechnen ließ. Dagegen lassen sich aus dem beschriebenen merkwürdigen Farbenumschlag einige Schlüsse ziehen. Das Einsetzen der Umwandlung von den verschiedenen Punkten aus ist offenbar so zu erklären, daß in den Punkten die ersten Molekeln In_2S_3 entstehen,

denen dann eine ähnliche Rolle zukommt wie den Kristallisationskeimen beim Übersättigungsphänomen. Die dünne, schon bei 125° entstandene gelbe Schicht kann also kein In_2S_3 sein, weil dann eine gleichmäßige Umsetzung von allen Teilen dieser Schicht aus zu erwarten wäre. Es ist naheliegend, in dieser gelben Schicht das gesuchte In S zu ermuten. Ihre Entstehungstemperatur liegt 60° tiefer als die des In_2S_3. Daß sie nicht aus adsorbiertem Schwefel besteht, geht daraus hervor, daß sie unter — wenn auch geringer — Salzsäureabspaltung gebildet wurde.

Es wurde noch versucht, durch Auflösen des $In Cl_2$ in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff eine Umsetzung zu erreichen. Es machte Schwierigkeiten, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden. Entweder trat gar keine Lösung ein oder — wie in absolutem Alkohol und Pyridin — Zersetzung bis zum Metall unter Bildung von Trichlorid. Endlich fand sich in Eisessig ein Lösungsmittel, in dem das $In Cl_2$ sich etwas löste, während beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sich das ungelöste $In Cl_2$ in einen braunen Niederschlag umwandelte. Als aber der Versuch quantitativ und mit allen Vorsichtsmaßregeln unter Herstellung und Filtration des Niederschlages in einer mit Wasserstoff gefüllten Apparatur ausgeführt wurde, zeigte es sich, daß das Dichlorid sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung in ein braunes Produkt umwandelte, aus dem nach dem Abfiltrieren und Erhitzen im Stickstoff In_2S_3 erhalten wurde. Jede Spur von Wasser war bei dem Versuch vermieden worden, der Eisessig nach mehrmaligem Ausfrierenlassen über Phosphorpentoxyd destilliert. Die Fällung des In_2S_3 war unvollständig. Ein großer Teil des Indiums blieb in Lösung und zwar ebenfalls im dreiwertigen Zustand.

Das Schmelzpunktsdiagramm der Indiumsulfide.

Es wurde nun versucht, die Frage nach dem Vorhandensein des In S mit Hilfe eines Schmelzpunktsdiagramms zu entscheiden. Im Zusammenhang damit wurde der noch unbekannte Schmelzpunkt des In_2S und der des In_2S_3 bestimmt.

Das In_2S und das In_2S_3 wurden für die Schmelzpunktsbestimmung in Quarzröhrchen gefüllt und diese an der Hochvakuumpumpe evakuiert und zugeschmolzen. Das Erhitzen geschah im elektrischen Ofen. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Pt/Pt-Rh-Thermoelement von Heraeus gemessen, an dem das Röhrchen mit der Sub-

stanz in Höhe der Lötstelle festgebunden war. Um festzustellen, ob die Substanz schon geschmolzen war, wurde sie von Zeit zu Zeit aus dem Ofen herausgenommen. Die Lage des Schmelzpunktes wurde erst annähernd bestimmt und dann seine genaue Festlegung unter Temperatursteigerung von 10 zu 10^0 vorgenommen, wobei der Ofen in den in Frage kommenden Temperaturgebieten so langsam angeheizt wurde, daß zu einer Temperatursteigerung von 10^0 etwa 10 Minuten notwendig waren. Um die Genauigkeit der Methode und der Temperaturmessung mit dem Thermoelement nachzuprüfen, wurden in derselben Weise reinstes Antimon und Elektrolytkupfer zum Schmelzen gebracht. Diese Substanzen wurden gewählt, weil ihre Schmelzpunkte ⟨$630{,}5^0$ und 1083^0⟩ in der Nähe der Schmelzpunkte des In_2S bezw. des In_2S_3 lagen. Die gefundenen Werte wichen um weniger als 5^0 von den in der Literatur angegebenen ab.

Das benutzte In_2S_3 war rotes, durch Umsetzung von Oxyd mit Schwefelwasserstoff gewonnenes Sulfid. Die pulverförmige Substanz fing etwa 25^0 unterhalb des Schmelzpunktes an zu einer festen Masse zusammenzusintern. Der eigentliche Schmelzpunkt ließ sich leicht beobachten. ⟨Tab. 10⟩

Das durch Sublimation nach dem schon beschriebenen Verfahren erhaltene In_2S sinterte bei $637-657^0$ unter Abnahme der Schichthöhe im Röhrchen etwas zusammen, ohne daß es aber gelang, es durch weitere Temperaturerhöhung zu einem festen Klumpen zusammenzuballen oder gar zu einem Tropfen zusammenzuschmelzen. Auch nach Erhitzen auf 850^0 erschien die Substanz noch nicht als zusammenhängende Masse. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß der Schmelzpunkt so hoch liegt, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

Metallisches Indium und Schwefel wurden in ein Röhrchen aus Quarzglas in der Formel In_2S entsprechenden Mengen genau eingewogen. Das Röhrchen wurde nach dem Evakuieren und Zuschmelzen zur Vereinigung von Metall und Schwefel im elektrischen Ofen auf 1000^0 erhitzt. Es entstand eine durchaus einheitliche, metallisch glänzende Schmelze, die so weich war, daß sie sich nicht zerreiben ließ. ⟨Sie war jedoch härter als metallisches Indium.⟩ Diese Schmelze hatte einen ziemlich scharfen Schmelzpunkt, der mit dem Sinterungspunkt des sublimierten In_2S übereinstimmte. Es ist deshalb anzunehmen, daß das sublimierte In_2S beim Sinterungspunkt schon geschmolzen war und daß nur die einzelnen Teilchen sich nicht zu

einer Schmelze vereinigten — vielleicht wegen zu geringer Oberflächenspannnng des geschmolzenen In_2S.

Die übrigen Punkte des Schmelzpunktsdiagramms wurden wegen der hohen Dampf- bzw. Zersetzungsdrucke der zu untersuchenden Gemische ebenfalls durch Aufnahme von Schmelzpunkten bestimmt. Das sonst übliche Verfahren, die Erstarrungspunkte mit Hilfe der Abkühlungskurven festzustellen, schien nicht anwendbar. Das In_2S hat in der Nähe seiner Schmelztemperatur einen erheblichen Dampfdruck, während das In_2S_3 schon bei 850° in In_2S und Schwefel zerfällt. In der Nähe des Schmelzpunktes war der Zersetzungsdruck des In_2S_3 so groß, daß eins der zur Schmelzpunktsbestimmung benutzten Röhrchen mit heftigem Knall explodierte.

Das Verfahren war folgendes: Metallisches Indium — etwa 0,1 g — und Schwefel wurden in wechselnden Verhältnissen in evakuierte Quarzröhrchen von 3 mm Weite eingeschmolzen und darin durch Erhitzen im elektrischen Ofen zur Reaktion gebracht, erst mehrere Stunden bei 850°, dann kurze Zeit bei 1100°. Infolge des bei 850° schon ziemlich hohen Dampf- bzw. Zersetzungsdruckes der beiden äußeren Komponenten der Mischungsreihe, In_2S und In_2S_3, war der Ausgleich von Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Schmelzen auch über die Gasphase möglich. Nach dem Erkalten hatten alle Schmelzen ein dunkles, metallisch glänzendes Aussehen. Die Ränder waren trichterförmig: ein Beweis, daß in allen Fällen die Temperatur zum Schmelzen ausgereicht hatte. Die Gewichte der Röhrchen waren nach dem Erhitzen unverändert: undichte Stellen waren also nicht vorhanden gewesen. Die Schmelzen wurden im Achatmörser gepulvert und die Pulver in 1,5 mm weite Quarzröhrchen gefüllt, mit denen dann die Ausführung der Schmelzpunktsbestimmungen in der beschriebenen Weise erfolgte.

In allen Fällen trat vor dem eigentlichen Schmelzen eine Sinterung ein, die dadurch sichtbar wurde, daß die Substanz ihre pulverförmige Beschaffenheit vorlor und sich zusammenballte. Meistens trat gleichzeitig eine Abnahme der Schichthöhe ein. Das Zusammenballen war durch Klopfen am Röhrchen und durch Betrachten im Mikroskop deutlich zu erkennen, während die Abnahme der Schichthöhe durch Messung vor und nach jedem Erhitzen verfolgt wurde. In der Spalte ⟨1⟩ der Tabelle 10 sind die Temperaturen angegeben, bei denen die Sinterung eben bemerkbar wurde. Die mit einem H bezeichneten Werte sind an dar Abnahme der Schichthöhe beobachtet, die anderen an dem Zusammenballen der Substanz.

Wurde die Temperatur weiter erhöht, so konnte man in den meisten Fällen die Substanz bald zum vollständigen Schmelzen bringen. Die entsprechenden Werte sind in der Spalte ⟨2⟩ der Tabelle 10 angegeben. Für die mit einem o versehenen Zahlen war das Zusammenschmelzen eindeutig erfolgt: die Substanzen waren am Glas festgeschmolzen, zum Teil mit metallisch glänzender Fläche. Bei den mit einem □ versehenen Zahlen war dagegen eine einwandfreie Erkennung des Schmelzvorganges nicht möglich. Die Pulver ballten sich bei den angeführten Temperaturen zu vollkommen festen Klumpen zusammen, denen aber ein Schmelzen in keiner Weise anzusehen war. Während in den anderen Fällen kurz nach Erreichen desselben Zustandes durch geringe Temperaturerhöhung das Schmelzen eintrat, konnten die Substanzen 7 und 8 bis über 850° erhitzt werden, ohne daß sich eine Änderung im Aussehen beobachten ließ. Merkwürdigerweise war es bei den gleichen Substanzen nicht möglich, die Temperatur der beginnenden Sinterung durch Abnahme der Schichthöhe festzustellen. Man hat es hier anscheinend mit Stoffen zu tun, die im geschmolzenen Zustand sehr zähflüssig sind, so daß die angegebenen Werte doch wohl als die richtigen anzusehen sind.

Tabelle 10.

	Zusammensetzung	% Indium	Sintert bei C° ⟨1⟩		Schmilzt bei C° ⟨2⟩	
1	In_2S sublimiert	87,8	637—657 H 647		—	
1	In_2S geschmolzen	87,8	638—648	643	⟨ 688 o 648—658 o 653	
2		85,0	600—640 H 620 630—635	633	635—650 o 643 635—640 o 638	641
3		82,7	600—640 H 620 ⟨615 585—609	602	635—650 o 643 635—640 o 638	641
4		80,7	560—600 H 580 570—587	579	635—650 o 635—650 o	643
			570—582	576		578
5	InS	78,2	680—690 H 685 ⟨687 670—680	675	687—697 o	692
				680		

Zusammensetzung % Indium			Sintert bei C° ⟨1⟩			Schmilzt bei C° ⟨2⟩
6		77,2	675—684 650—665	680 658	669	689—706 □ 698
7		76,0	650—670 650—665	660 658	659	⟨ 753 □ ⟨ 725 □ 678—698 □ 688 684—689 □ 687 — 688
8		75,3	⟨ 662 649—669 650—665	659 658	659	669—684 □ 677
9		74,1	790—805 H	798		797—805 o 801
10		72,2	820—835	828		⟨ 950 o 870—880 o 875
11	In_2S_3	70,5	1030—1040	1035		⟨ 1070 o 1049—1064 o 1057
mit 0,3 g Substanz:			1020—1030	1025		1047—1053 o 1050

Die in der Tabelle 10 unterstrichenen Mittelwerte sind in der Figur 4 graphisch dargestellt. Die beiden Kurven haben einen gleichartigen Verlauf, aus dem hervorgeht, daß das In S tatsächlich existiert. Beim Punkt 5, der der Zusammensetzung des In S entspricht, befindet sich bei beiden Kurven ein allerdings abgeflachtes Maximum. Nach beiden Seiten fallen sie zu je einem Eutektikum ab. Die Abflachung des Maximums deutet auf thermischen Zerfall, der wohl durch die Gleichung:

$$4\ In\,S \rightleftarrows In_2S + In_2S_3$$

darzustellen ist.

Nimmt man dagegen an, daß die Temperaturen, bei denen die Substanzen 6, 7 und 8 endgültig geschmolzen sind, höher liegen, etwa in der Nähe des gestrichelt eingezeichneten Kurventeils, so fallen die beiden großen Sinterungsintervalle beiderseits von 5 sofort auf, die dann ebenfalls das Vorhandensein des In S wahrscheinlich machen. Daß man es bei dem Sintern nicht mit dem Erweichungsintervall amorpher Stoffe, sogenannter Gläser, zu tun hat, geht aus den später noch zu erwähnenden röntgenographischen Untersuchungen hervor, durch die die kristalline Struktur für 1, 5 und 11 nachgewiesen wurde. Das Sintern ist vielmehr als ein Schmelzen von

Gemischen bzw. von dissoziierenden Verbindungen aufzufassen. Es ist deshalb zu erwarten, daß die Sinterungsintervalle um so kleiner werden, je mehr die Zusammensetzung des Indium-Schwefelgemisches sich der einer vorhandenen Verbindung nähert. Tatsächlich sind die Sinterungsintervalle beim In_2S, beim In_2S_3 und bei der Substanz 5, die der Zusammensetzung In S entspricht, verhältnismäßig klein. Auch bei 9 ist der Schmelzpunkt auffallend scharf, so daß die Vermutung naheliegt, daß hier eine Mischverbindung, etwa von der Zusammensetzung $In_4S_5 = In_2S_3 \cdot 2\ In\ S$, vorhanden ist.

Die aus dem Schmelzpunktsdiagramm sich ergebenden Schlüsse werden durch eine Beobachtung bestätigt, die an den Farben der zu den Schmelzpunkten benutzten Pulver gemacht wurde. Diese wurden im Achatmörser bis zur Farbkonstanz zerrieben. Sie bildeten bei Anordnung in der Reihenfolge von Tabelle 10 und Ersatz des roten In_2S_3 durch dunkelrotbraunes In_2S_3 — das durch Schmelzen des roten In_2S_3 unter Luftabschluß und Zerreiben der Schmelze im Achatmörser erhalten war — eine Farbskala mit durchaus stetigen Übergängen. Das dunkelrotbraune In_2S_3 war deshalb in die Skala einzusetzen, weil die Farbtöne nur bei völlig gleichartiger Darstellungsweise der Substanzen miteinander vergleichbar sind. 1 war sublimiertes In_2S und gehört streng genommen ebenfalls nicht in die Reihe hinein; geschmolzenes In_2S war aber für die Farbskala nicht zu gebrauchen, weil es sich wegen der zu geringen Härte nicht zerreiben ließ. 1 war schwarz, 5 weinrot, 9 schwarz, 11 dunkelrotbraun. Die Reihe beginnt also mit dem schwarzen In_2S. Zwischen 1 und 5 werden die Farben allmählich heller, um bei 5 den hellsten Punkt der ganzen Reihe zu erreichen. Von 6 an werden sie wieder dunkler, gehen bei 9 durch ein Dunkelheitsmaximum und hellen sich dann wieder etwas auf.

Die Farbenskala ist aus der Mischung mindestens dreier Farben zu erklären: der beiden bekannten Farben des In_2S und des geschmolzen gewesenen In_2S_3, schwarz und dunkelrotbraun, uud der unbekannten Farbe des In S; wahrscheinlich kommt aber bei 9 noch eine dunkel gefärbte Mischverbindung hinzu, deren Vorhandensein schon bei der Besprechung des Schmelzpunktsdiagramms angedeutet wurde. Infolge der Dissoziation des In S ist 5 nicht die Farbe des reinen In S, sondern die einer Mischung mit den dunklen Dissoziationsprodukten. Das reine In S wäre also bedeutend heller, vielleicht hellrot, gelb oder sogar weiß gefärbt. Jedenfalls ist es sehr wahrschein-

lich heller gefärbt als hämatitrotes In_2S_3, weil 5 nur wenig dunkler ist als rotes In_2S_3 trotz der großen Farbkraft der dunklen Dissoziationsprodukte. Die Farbe von 5 ist übrigens genau dieselbe wie die des Rückstandes, der bei der Behandlung eines Gemisches niederer Sulfide im Hochvakuum erhalten wurde.

Es sei noch erwähnt, daß die Schmelzpunkte im wichtigsten Teil der Kurve, in des Nähe des Maximums, bei der Zusammensetzung In S, so tief liegen, daß eine Untersuchung nach dem genaueren Verfahren der Bestimmung von Erstarrungspunkten aus den Abkühlungskurven vielleicht möglich wäre.

Über die Farben der Indiumverbindungen.

Es sind nunmehr alle Verbindungen des Indiums mit den wichtigsten Elementen in den drei Wertigkeitsstufen bekannt. Die Farben dieser Verbindungen lassen eine auffällige Abhängigkeit von der Wertigkeit erkennen, die aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Stoffe	Farben		
	Einwertig	Zweiwertig	Dreiwertig
Chloride	rotbraun	farblos	farblos
Bromide	rotbraun	farblos	farblos
Jodide	braunrot	unbekannt	gelb
Oxyde	schwarz	farblos	gelb
Sulfide	schwarz	wahrscheinlich gelb	hämatitrot

Die Verbindungen der einwertigen Reihe sind alle dunkel gefärbt, die der zweiwertigen Reihe sind am hellsten, während die der dreiwertigen teilweise wieder dunkler gefärbt sind. Ferner geht die in allen drei Reihen zu beobachtende Farbvertiefung in der Regel mit einer Zunahme der Molekulargewichte parallel.

Nach W. Biltz sind ungesättigte anorganische Verbindungen dunkler gefärbt als gesättigte, und Mischverbindungen dunkler gefärbt als die Stammverbindungen, aus denen sie abzuleiten sind*. Im vorliegenden Beispiel wären also die Verbindungen der mittleren Reihe nicht als Mischverbindungen vom ein- und dreiwertigen Indium, etwa von der Art $4\,InO = In_2O \cdot In_2O_3$ aufzufassen, sondern als Verbindungen des zweiwertigen Indiums. Andrerseits ist das bei der Reduktion des In_2O_3 mit Wasserstoff beobachtete blau-

* Z. anorg. Ch. (1923) **127**, 169.

schwarze Zwischenprodukt, dessen Farbe bei einer Zusammensetzung In_4O_3 am dunkelsten war, der Farbentheorie entsprechend, vorläufig am besten als Mischverbindung vom ein- und zweiwertigen Indium anzusehen: $In_4O_3 = 2\,InO \cdot In_2O$.

Mit der Farbentheorie in Übereinstimmung steht auch, daß die Verbindungen des einwertigen Indiums am dunkelsten gefärbt sind, während die hellen Farben der zweiwertigen Reihe in einem gewissen Widerspruch zu den dunkleren der dreiwertigen stehen.

Der nach Biltz in vielen Fällen vorhandene Parallelismus zwischen Farbe und Magnetismus ist auch beim In_2O und beim In_2S vorhanden. Die Substanzen wurden in Papierröhrchen gefüllt und an einem in der Mitte des Röhrchens festgebundenen Faden wagerecht schwebend in das Feld eines starken Elektromagneten gebracht. Das In_2O erwies sich als paramagnetisch. Auch das InO war paramagnetisch, jedoch so viel schwächer, daß kaum anzunehmen ist, daß größere Mengen In_2O — sei es als Lösung oder Mischverbindung mit In_2O_3 — in dem Präparat enthalten waren. Beim In_2O_3 war der Magnetismus nicht mit Sicherheit nachweisbar. Auch die Sulfide In_2S und InS waren paramagnetisch, InS sehr viel schwächer als In_2S. Ob der Paramagnetismus der zweiwertigen Verbindungen diesen eigentümlich ist oder von den geringen Verunreinigungen durch die entsprechenden einwertigen Verbindungen herrührte, war nicht zu entscheiden.

Die röntgenographische Untersuchung der Indium-oxyde und -sulfide.

Die Indium-oxyde und -sulfide wurden röntgenographisch untersucht. Dies geschah ursprünglich in der Absicht, nachzuweisen, daß man es bei den aufgefundenen Verbindungen InO und InS nicht mit Mischungen aus In_2O und In_2O_3 beziehungsweise In_2S und In_2S_3 zu tun hatte. Nach den Erfahrungen, die bisher an Verbindungen anderer Metalle mit mehreren Wertigkeitsstufen vorliegen, war zu erwarten, daß die Röntgendiagramme sich alle wesentlich voneinander unterscheiden würden.

Da das Material als Pulver vorlag, kam nur das Debye-Scherrer-Verfahren in Frage. Das benutzte InO war der Rückstand des Versuches von Tab. 9 ⟨S. 30⟩. Als InS diente das Pulver 5 des Schmelzpunktsdiagramms. Das In_2S_3 war rotes, aus

In_2O_3 und Schwefelwasserstoff erhaltenes Sulfid. Die Aufnahmen wurden mit Kupferstrahlung (K_α) gemacht. Die Röntgenröhre wurde mit 40 KV und 12 MA betrieben. Die Belichtungsdauer betrug 1,5 Stunden. Die Kamera hatte einen Durchmesser von 57 mm. Das Stäbchen wurde während der Belichtung gedreht, es hatte eine Hülle aus Seidenpapier und einen Durchmesser von 1 mm.

Das Ergebnis der Aufnahmen war ein sehr merkwürdiges: sämtliche Diagramme waren einander zum Verwechseln ähnlich. Erst die Ausmessung der Linien ließ einige geringe Verschiedenheiten erkennen, die aus Tab. 11 zu ersehen sind. Sie enthält die Abstände A gleicher Linien beiderseits des Mittelfleckes und am äußeren Rand gemessen in $^1/_{10}$ mm, ferner die daraus berechneten und korrigierten Glanzwinkel d/2 und die mit dem Auge geschätzte Schwärzung S. Die von der $K\beta$ Strahlung herrührenden Linien sind nicht ausgesondert*.

Die Betrachtung der Tabelle lehrt, daß Unterschiede zwischen den Diagrammen des In O und In_2O_3 mit den angewandten Hilfsmitteln nicht nachweisbar sind. Einige schwache Linien, zwischen 851 und 990, die beim In O auftreten, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Film besser belichtet war. Ein deutlicher Unterschied gegen das In_2O ist aber vorhanden: die sehr starken Linien 320, 527 und 627 bzw. 623 fehlen beim In_2O. Diese drei Linien fehlen auch bei allen drei Sulfiden. Unterschiede zwischen den Sulfiden sind nur im Wechsel der Intensitäten einiger wichtiger Linien zu erkennen. In_2S und In S unterscheiden sich am wenigsten voneinander. Beim In_2S_3 fällt die Abweichung in den Intensitäten der Linien 277, 474, 391—501, 906 am meisten auf.

Nach einer inzwischen erschienenen Arbeit von V. M. Goldschmidt ist das In_2O_3 zwischen 200° und dem Schmelzpunkt regulär**. Dem linienreichen Spektrum entspricht ein sehr großer Elementarwürfel mit 16 Molekeln In_2O_3 und einer Kantenlänge von 10,12 · 10 ^{8} cm. Da das In_2O_3 beim Erhitzen an der Luft oberhalb 1000° unter Abgabe von Sauerstoff zerfällt, so ist es kaum möglich, daß bei der erwähnten Arbeit das untersuchte hochgeglühte Oxyd reines In_2O_3 gewesen ist, vielmehr hat sehr wahrscheinlich eine Mischung aus In_2O_3 und In O vorgelegen. Dies ist um so begreif-

* Vergl. Rinne, Kristallogr. Formenlehre, 4.—5. Aufl. Seite 233.

** V. M. Goldschmidt, F. Ulrich und Th. Barth. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV. Zur Kristallstruktur der Oxyde der seltenen Erdmetalle. Oslo 1925.

Tabelle 11.

In_2O			In O			In_2O_3			In_2S			In S			In_2S_3		
A	d/2	S	A	d/2	S	A	d/2	S	A	d/2	S	A	d/2	S	A	d/2	S
219	10°19′	sch	218	10°16′	sch	218	10°16′	sch	216	10°10′	sch	217	10°13′	sch	218	10°16′	sch
246	11 40	st	245	11 37	st	246	11 40	st	245	11 37	st	245	11 37	st	245	11 37	st
									270	12 52	m	275	13 7	m	277	13 13	sch
286	13 40	sch	287	13 43	sch	286	13 40	sch	284	13 34	sch	285	13 37	sch	287	13 43	sch
309	14 49	s st	309	14 49	s st	308	14 46	s st	308	14 46	s st	308	14 46	s st	308	14 46	s st
			320	15 22	m	320	15 22	st									
347	16 43	sch	345	16 37	sch	345	16 37	sch	345	16 37	sch	347	16 43	sch	345	16 37	sch
377	18 13	m	375	18 7	m	375	18 7	sch				374	18 4	sch	374	18 4	sch
410	19 52	m	410	19 52	sch	410	19 52	sch				410	19 52	sch	408	19 46	s sch
449	21 49	st	449	21 49	sch	449	21 49	m	447	21 43	m	447	21 43	m	449	21 49	m
475	23 7	m	475	23 7	sch	476	23 10	st	475	23 7	st	473	23 1	st	474	23 4	sch
490	23 52	m	488	23 46	m	493	24 1	m	490	23 52	m	488	23 46	m	491	23 55	s st
502	24 28	st	503	24 31	m	500	24 22	st	500	24 22	st	500	24 22	st	501	24 25	st
												516	25 10	m	517	25 13	sch
			527	25 43	st	527	25 43	st									
						542	26 28	sch									
590	28 52	sch							590	28 52	sch	590	28 52	sch			
			627	30 43	st	623	30 31	st							628	30 46	s sch
															650	33 22	sch
															716	35 10	sch
															735	36 7	sch
															786	38 40	sch
															813	40 1	sch
			851	41 55	s sch												
			870	42 52	s sch												
			960	47 22	s sch				970	47 52	s sch				906	44 40	m
			990	48 52	s sch										970	47 52	sch

licher, als beiden Oxyden ein fast vollkommen identisches Röntgendiagramm zukommt.

Die Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der drei Oxyde und der drei Sulfide, die auf analoge Gitteranordnungen schließen läßt, berechtigt zu der Auffassung, daß die festen Lösungen zwischen den Oxyden und den Sulfiden, auf die wiederholt hingewiesen wurde, aus isomorphen Gemischen bestehen. Wie dagegen die feste Lösung zwischen dem In_2O_3 und dem — nach Goldschmidt anscheinend amorphen — Hydroxyd aufzufassen ist, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Über Gleichgewichte in wässerigen Indiumsalzlösungen.

Das Indium ist bisher nur als dreiwertiges Ion in Lösung bekannt. Salze des ein- und zweiwertigen Indiums werden mit Wasser nach folgenden Gleichungen zersetzt:

$$2\ In Cl_2 \rightarrow In Cl + In Cl_3$$
$$3\ In Cl \rightarrow 2\ In + In Cl_3$$

Das $In Cl_2$ färbt sich dabei zunächst braun: ein Zeichen für das Entstehen des Monochlorids. Nach einiger Zeit verschwindet die Braunfärbung; es bleibt ein Rückstand, der aus feinverteiltem Indium besteht.

Der Zerfall tritt auch mit organischen Lösungsmitteln ein. Beim Versuch, das $In Cl_2$ mit Schwefelwasserstoff in In S umzuwandeln, wurden darüber einige Beobachtungen gemacht. Absoluter Alkohol, der durch zweimaliges Kochen und Destillieren über metallischem Calcium frisch dargestellt worden war, spaltete das $In Cl_2$ in derselben Weise wie Wasser. Mit Pyridin trat unter lebhafter, mit Erwärmung verbundener Reaktion sofortiger Zerfall in Metall ein. Auch wasserfreier Eisessig wirkte trotz seiner kleinen Dielektrizitätskonstante in ähnlicher Weise ein: das Dichlorid färbte sich braun — allergings erst nach längerer Zeit und unter nur geringer Lösung von Indiumsalz; bis zur Metallabscheidung kam es dabei nicht. Das mit Schwefelwasserstoff wahrscheinlich vorübergehend entstandene Sulfür war in Eisessig ebenfalls nicht beständig, sondern ging unter Wasserstoffentwicklung in Trisulfid über.

Umgekehrt wird metallisches Indium durch eine konzentrierte wässerige Trihalogensalzlösung angegriffen: es färbt sich sofort

schwarz, wenn es in die Lösung gebracht wird und bedeckt sich nach kurzer Zeit mit einer braunen Schicht, die ohne Zweifel aus In Cl bezw. In Br besteht. Der Zerfall des $InCl_2$ mit Wasser in Metall und $InCl_3$ ist also umkehrbar: in konzentrierten Lösungen entsteht aus dem Metall und der Trihalogenverbindung die Monoverbindung. Diese löst sich — wie noch beschrieben werden wird — etwas auf: es entsteht dabei eine Lösung, in der wahrscheinlich alle drei Wertigkeitsstufen miteinander im Gleichgewicht sind:

$$In\,Cl + In\,Cl_3 \rightleftarrows 2\,In\,Cl_2.$$

Zu diesem Gleichgewicht kann man also auf zwei verschiedene Weisen gelangen: indem man entweder vom Dichlorid oder vom Monochlorid und Trichlorid ausgeht. An Stelle des Monochlorids kann aber auch das Metall mit der Trichloridlösung umgesetzt werden, weil aus Metall und Trichlorid das Monochlorid gebildet wird. Für die Untersuchung des Gleichgewichtes ist die Anwendung des Metalls am einfachsten, weil mit sämtlichen Indiumhalogenverbindungen wegen ihrer Zerfließlichkeit durch Wasseranziehung schwer zu arbeiten ist. Für eine genaue Untersuchung wäre aber die Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten her wünschenswert.

Das Gleichgewicht wurde vorläufig nur in qualitativer Weise bearbeitet. Eine 1 m $InBr_3$-Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen mit metallischem Indium im Thermostaten geschüttelt und das Verhalten der so entstandenen Lösungen untersucht. Dabei wurde eine Nebenreaktion beobachtet, die zunächst aufgeklärt werden mußte.

Beim Schütteln der 1 m $InBr_3$-Lösung mit Metall bei 25° und 50° entstand nach einigen Stunden eine weiße Trübung, die allmählich in einen dichten, weißen Niederschlag überging. Dieser Niederschlag war in verdünnten Säuren nicht löslich und erinnerte somit an das Verhalten des Oxychlorids, ist also vermutlich die diesem entsprechende Bromverbindung.

Ein ganz ähnlicher Niederschlag war schon bei der Auflösung des In_2O in konzentrierter Salpetersäure beobachtet worden. Seine Entstehung ist durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure zu erklären, denn das In_2O löst sich in verdünnter Salzsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung. Das bei der Auflösung des In_2O mit Salzsäure primär entstehende Monochlorid ist in wässeriger Lösung nicht beständig und zerfällt in der schon erwähnten Weise:

$$3\ InCl \rightarrow 2\ In + InCl_3.$$

Das dabei entstehende metallische Indium wird durch die Säure unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Versucht man dagegen das In_2O in Salpetersäure zu lösen, so wird das entstehende Salz des einwertigen Indiums unter Bildung des weißen Niederschlages oxydiert.

Bei der mit Metall geschüttelten 1 m Bromidlösung genügte zur Oxydation schon der Einfluß der Luft. Zwei zugeschmolzene Fläschchen wurden im Thermostaten bei 30° geschüttelt. Das eine Fläschchen war vor dem Zuschmelzen mit Wasserstoff gefüllt worden. Das Einschmelzen wurde so vorgenommen, daß noch während des Zuschmelzens Wasserstoff eingeleitet wurde. Das andere Fläschchen war mit Luft gefüllt. Die darin enthaltene Lösung trübte sich nach 8 stündigem Schütteln. Die mit Wasserstoff eingeschmolzene Lösung wurde noch mehrere Tage im Thermostaten geschüttelt, ohne daß Trübung eintrat, während in der anderen Lösung bei gleicher Behandlung ein dichter Niederschlag entstand. Ganz haltbar war die unter Wasserstoff geschüttelte Lösung allerdings auch nicht: nach einigen Wochen fing sie ebenfalls an, sich etwas zu trüben. Man hat es hier wahrscheinlich nicht nur mit einer Oxydation durch den Luftsauerstoff, sondern auch mit einer hydrolytischen Spaltung zu tun.

Steigerte man nämlich die Temperatur, so trat die Bildung des weißen Niederschlages auch dann ein, wenn die Luft ausgeschlossen war. 1 m $InBr_3$-Lösung wurde mit Metall in einer evakuierten und zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad auf 70° erhitzt; die Lösung siedete dabei unter Stoßen. Nach 15 Stunden begann die Bildung des Niederschlages. Derselbe Versuch wurde bei etwas höherer Temperatur in der Weise ausgeführt, daß die Lösung unter einer Wasserstoffatmosphäre in einem kleinen Kolben am Rückflußkühler gekocht wurde. Die Trübung trat jetzt schon nach 2 Stunden auf und ging nach einigen weiteren Stunden in den weißen Niederschlag über.

Bei etwa 100° ist die Konzentration des InBr in dem Gleichgewicht eine sehr erhebliche. Das Kochen der Bromidlösung am Rückflußkühler war anfangs mit einer so kleinen Menge ausgeführt worden, daß durch das im Kühler hängenbleibende Wasser eine beträchtliche Änderung der Konzentration der Lösung eintrat. Bei Beginn des Siedens und der damit verbundenen Konzentrationsänderung fiel das InBr in Gestalt brauner Flocken aus der Lösung aus.

Aus der Beobachtung des Metalls beim Schütteln mit der 1 m Bromidlösung unter Wasserstoff ging hervor, daß der Gleichgewichtszustand bei dieser Methode wirklich erreicht wurde. Das Metall überzog sich mit dem In Br sofort, nachdem es in die Lösung gebracht worden war. Die braune Schicht von In Br löste sich beim Schütteln bald ab, während das Metall blank wurde. Erst nach 24 Stunden bildeten sich auf dem Metall wieder braune Flecken. Die Temperatur des Thermostaten betrug 25°. Das Schütteln wurde noch einige Tage fortgesetzt und dann die Untersuchung der Lösung vorgenommen. Die Lösung auf Sättigung zu prüfen, indem man etwas davon herausnahm und dann noch einmal schüttelte, war nicht möglich: wurde nämlich die Flasche kurze Zeit geöffnet und gleich wieder unter Einleiten von Wasserstoff zugeschmolzen, so erhielt man beim darauffolgenden Schütteln nach einigen Stunden die Ausfällung großer Mengen des weißen Niederschlages.

Versuche, das beim Schütteln der 1 m Lösung bei 25° aufgelöste Metall durch Analysen des Indiumgehaltes vor und nach dem Schütteln zu bestimmen, waren erfolglos, weil die aufgelösten Mengen so gering waren, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen der Analysen lagen. Besseren Erfolg hatte die Titration mit Permanganat. Die mit Metall geschüttelte Bromidlösung wurde in eine schwefelsaure Eisensulfatlösung abpipettiert, um ihren Reduktionswert durch die Reduktion des Ferrisulfats zu Ferrosulfat aufzufangen. Um das bei der Titration mit Permanganat störende Brom zu entfernen, wurde es mit Silbersulfat ausgefällt. Der Silberbromidniederschlag wurde durch Schütteln in einer Flasche zusammengeballt und abfiltriert und das vollkommen klare Filtrat mit $^1/_{100}$ n Permanganatlösung titriert. Die verbrauchte Permanganatmenge betrug für 1,5 cm^3 der Bromidlösung 14,9 cm^3. Bei einem in derselben Weise ausgeführten Versuch, zu dem aber eine nicht mit Metall geschüttelte Bromidlösung genommen wurde, betrug der Permanganatverbrauch 2,5 cm^3. Die Umschläge waren nicht sehr scharf. Für die Untersuchung nach dieser Methode dürfte das Chloridgleichgewicht besser geeignet sein. Der Versuch, die mit Metall geschüttelte Bromidlösung direkt mit Jodlösung zu titrieren, hatte keinen Erfolg. Beim Zufließenlassen zu einer Quecksilberchloridlösung erfolgte eine Trübung durch Reduktion von Quecksilberchlorid zu Chlorür.

Über Gleichgewichte in schwefelammoniumhaltigen Indiumsalzlösungen.

Gibt man zu einer Indiumsalzlösung Schwefelammonium, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im überschüssigen Schwefelammonium zum Teil wieder auflöst, beim Erhitzen leicht in Lösung geht, um beim Erkalten wieder auszufallen. Für die Zusammensetzung dieses Niederschlages wurde bisher ohne genügenden Beweis die Formel $In(SH)_3$ angenommen.

0,1148 g In als $InCl_3$ wurden in 100 cm^3 wässeriger Lösung mit 10 cm^3 einer frisch bereiteten $(NH_4)_2S$-Lösung gefällt, die durch Sättigung einer 2 n Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff und Verdünnen mit dem gleichen Volum der 2 n Ammoniaklösung hergestellt worden war. Um die Ausflockung des sehr schwer filtrierbaren Niederschlages zu begünstigen, wurden 2 g Natriumchlorid zugegeben. Der Niederschlag wurde bei Versuch ⟨1⟩ nach einstündigem Stehenlassen in einem geschlossenen Gefäß, bei Versuch ⟨2⟩ nach zwei Stunden abfiltriert und mit 0,2 n Natriumchloridlösung ausgewaschen. Im Filtrat wurde das gelöst gebliebene Indium bestimmt. Beim Auswaschen ging kein Indium in Lösung. Der Niederschlag wurde mit dem Filter in den Kolben eines Apparates zur Ammoniakbestimmung getan und nach deren Beendigung der Schwefel bestimmt.

	⟨1⟩	⟨2⟩
Ammoniak	0	—
Schwefel	0,0448 g	0,0532 g
Indium gefällt	0,0907 g	0,1043 g
Indium in Lösung	0,0241 g	0,0105 g

Aus den Analysen der Niederschläge berechnet sich auf 1 Atomgewicht Indium 1,768 und 1,826 Atomgewicht Schwefel. Der wirkliche Schwefelgehalt ist wahrscheinlich etwas größer, weil die Niederschläge sehr unbeständig sind und an der Luft unter Gelbfärbung in In_2S_3 zerfallen. Eine genaue Analyse ist deshalb nicht möglich, da ein gründliches Auswaschen nicht zu umgehen ist.

Über die Löslichkeit der Niederschläge wurden keine Versuche weiter angestellt. Es scheint, daß neben einem vorläufig noch ganz unbekannten Gleichgewicht auch Bildung von Kolloiden vorliegt.

Zusammenfassung.

Eine Reihe von Indiumvorkommen wurde untersucht.

Die Methoden zur quantitativen Bestimmung des Indiums durch Elektrolyse und als Oxyd wurden nachgeprüft. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das Indium als Sulfid zu bestimmen, das genaue Ergebnisse liefert.

Frisch gefälltes Hydroxyd ist löslich in konzentriertem wässerigem Ammoniak, gealtertes nicht. Die Löslichkeit beruht nicht auf der Bildung einer kolloiden Lösung.

Das In_2O wurde dargestellt, das Vorhandensein des In O bewiesen. Von den von Winkler angegebenen Oxyden In_4O_3, In_7O_9 und In_4O_5 ist das Vorhandensein des In_4O_3 unsicher, während die beiden anderen Oxyde wahrscheinlich nicht existieren.

Das In_2S wurde dargestellt, das Vorhandensein des In S bewiesen. Das Schmelzpunktsdiagramm der Sulfide wurde aufgenommen.

Das $In(OH)_3$ und das In_2O_3 bilden — sehr wahrscheinlich in allen Verhältnissen — feste Lösungen miteinander. Dasselbe ist beim In_2O und dem In O und wahrscheinlich auch beim In O und dem In_2O_3 der Fall. Bei den Sulfiden wurde ebenfalls das Vorhandensein fester Lösungen beobachtet.

Die Oxyde und Sulfide der drei Wertigkeitsstufen wurden röntgenographisch untersucht.

Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Indiums in wässeriger Indiumbromidlösung wurde qualitativ untersucht.

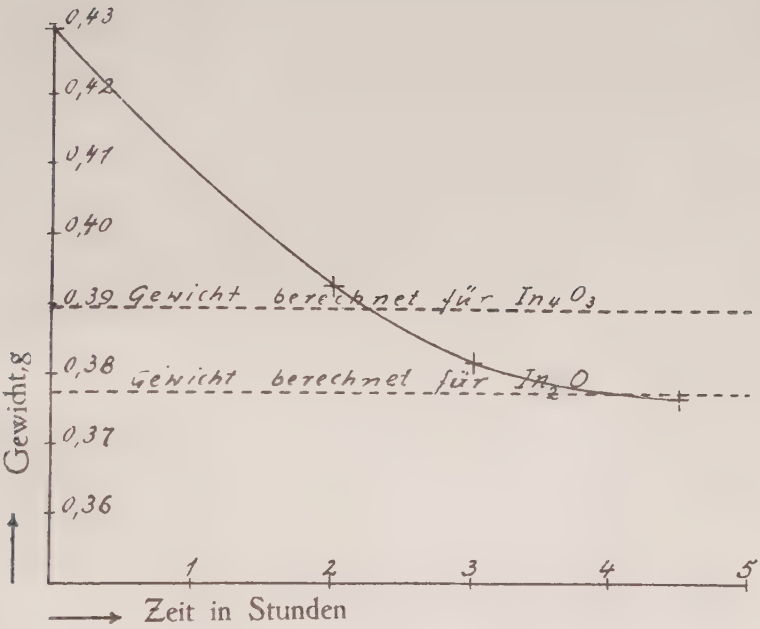

0,43
0,42
0,41
0,40
0,39 Gewicht berechnet für In_4O_3
0,38 Gewicht berechnet für In_2O
0,37
0,36
Gewicht, g
1
2
3
4
5
Zeit in Stunden

Fig. 1.

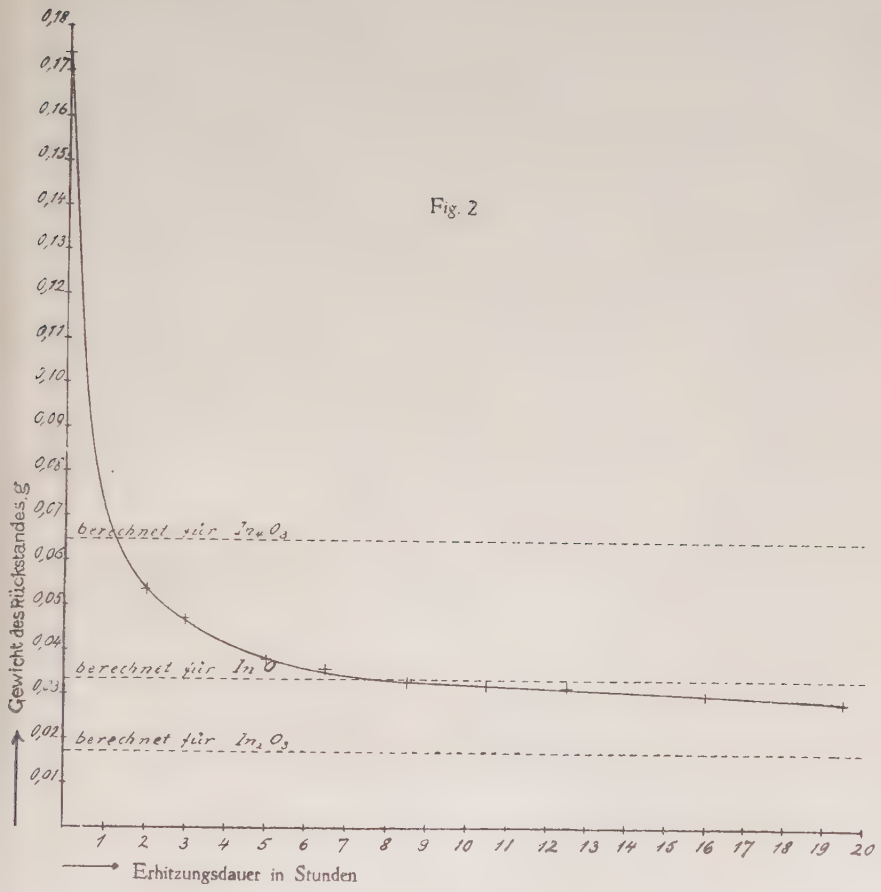
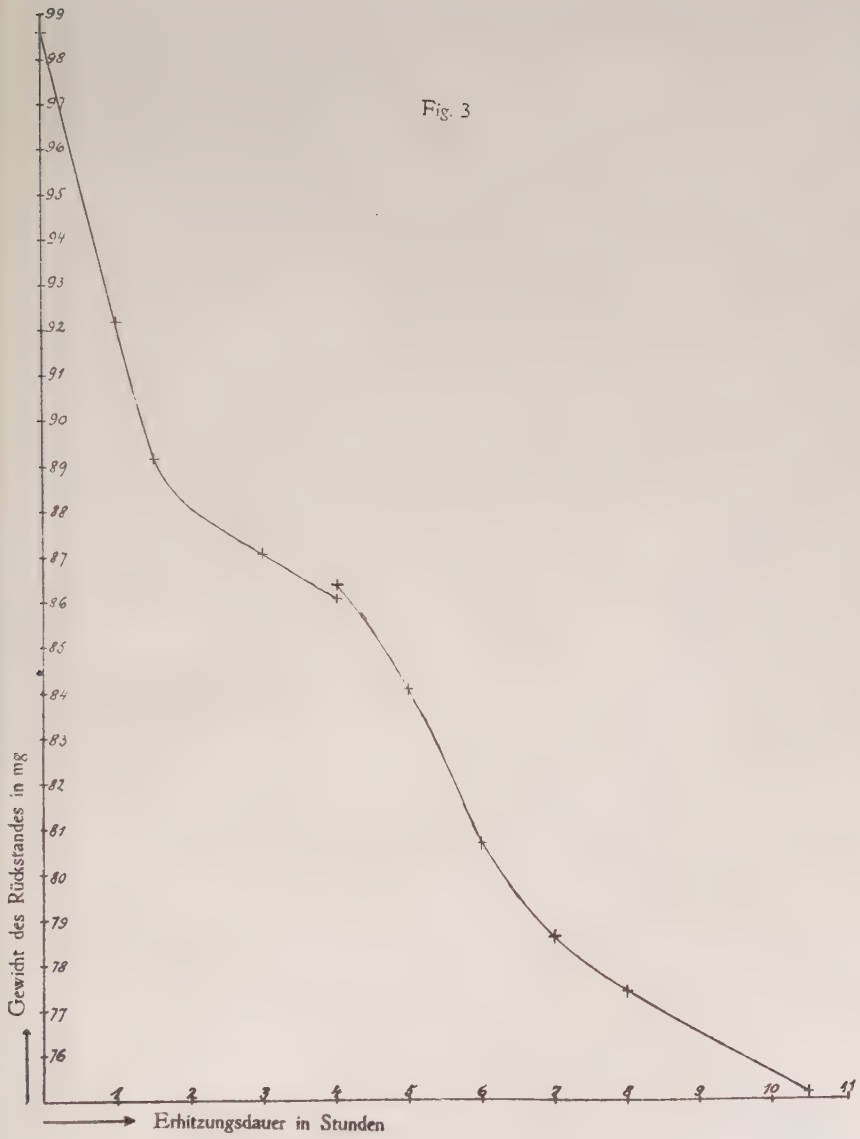

0,18
0,17
0,16
0,15
0,14
0,13
0,12
0,11
0,10
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
berechnet für In_2O_3
berechnet für InO
berechnet für In_2O_3
Gewicht des Rückstandes g
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
Erhitzungsdauer in Stunden

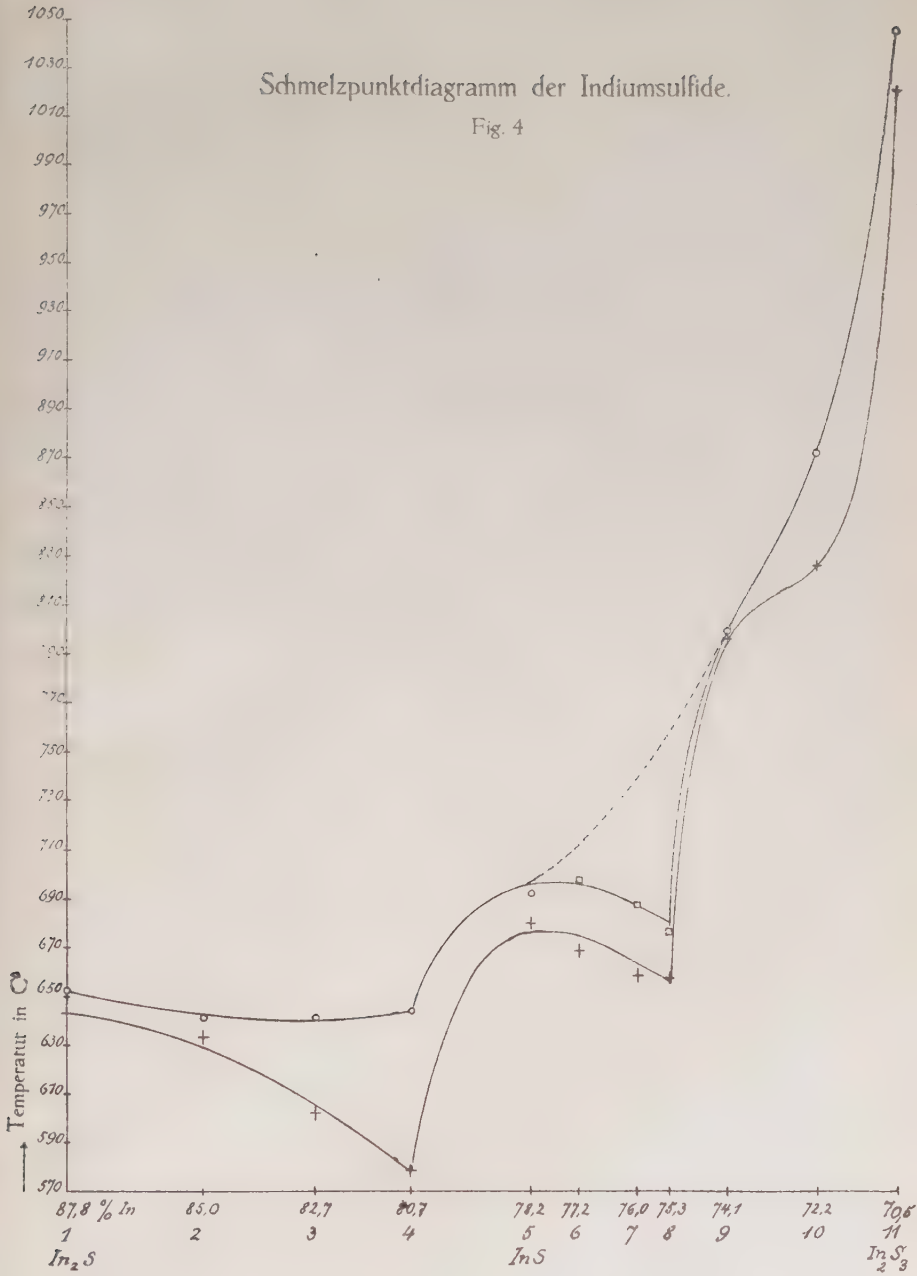
Fig. 2

Fig. 3


99
98
97
96
95
94
93
92
91
90
89
88
87
86
85
84
83
82
81
80
79
78
77
76
Gewicht des Rückstandes in mg
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Erhitzungsdauer in Stunden

Schmelzpunktdiagramm der Indiumsulfide.

Fig. 4



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Anfang 1923 bis Sommer 1925 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Herrn Professor Dr. Thiel, auf dessen Veranlassung sie unternommen wurde, bin ich aufrichtigen Dank schuldig für die unermüdliche Unterstützung, die er mir in jeder Hinsicht zuteil werden ließ, sowie für die Überlassung des Versuchsmaterials.

Die Röntgendiagramme wurden im Mineralogischen Institut aufgenommmen. Herrn Professor Dr. Weigel danke ich für die mir dabei erwiesene Anteilnahme und wertvolle Hilfe. Auch seinem Assistenten, Herrn Dr. Kolbe, bin ich zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Luckmann, wurde am 12. Oktober 1897 als Sohn des Oberingenieurs Alfred Luckmann und dessen Frau Emma geborene Polemann zu Gent in Belgien geboren. Ich besuchte erst die Volksschule, dann die lateinisch-naturwissenschaftliche Abteilung des Athenäums zu Gent und von 1913 an die Oberrealschule zu Jena, die ich bei meiner Einberufung zum Heeresdienst im Herbst 1916 mit dem Reifezeugnis verließ. Den Winter 1916/17 verbrachte ich bei einem Infanterieregiment an der Westfront. Im Frühjahr 1917 geriet ich während der Schlacht an der Aisne in französische Gefangenschaft. Nach meiner Rückkehr aus Frankreich als Austauschgefangener wurde ich im Frühjahr 1918 wegen einer im Felde erhaltenen Verletzung aus dem Heeresdienst entlassen.

Nachdem ich schon im Wintersemester 1917 einige Vorlesungen an der Technischen Hochschule Charlottenburg belegt hatte, studierte ich in Greifswald und seit Sommersemester 1919 in Marburg zunächst Mathematik und Physik, später Chemie, physikalische Chemie und Mineralogie. Die beiden Verbandsexamen bestand ich am 9. Juni 1921 und 10. August 1922, die Ergänzungsprüfung für physikalische Chemie am 30. Januar 1923, die mündliche Doktorprüfung am 27. Januar 1926.

Meine akademischen Lehrer, denen ich allen zu großem Dank verpflichtet bin, waren die Herren Dozenten:

in Greifswald: Hausdorff, Meisenheimer, Posner, Scholtz, Stark.

in Marburg: von Auwers, Schultze, Krollpfeiffer, Strecker, Stuchtey, Thiel, Weigel.